

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física del Estado Sólido



TESIS DOCTORAL

**Estudio de los defectos cristalinos en GaP y MgO mediante
microcatodoluminiscencia y otras técnicas microscópicas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Llopis Pla

DIRECTOR:

Javier Piqueras de Noriega

Madrid, 2015

José Llopis Plá

TF
1982
KAD



3-03-031041-5

ESTUDIO DE LOS DEFECTOS CRISTALINOS EN G_a P Y M O MEDIANTE
MICROCATODOLUMINISCENCIA Y OTRAS TECNICAS MICROSCOPICAS

Departamento de Física del Estado Sólido
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 140/82

© José Llopis Pla
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-18178-1982

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

ESTUDIO DE LOS DEFECTOS CRISTALINOS EN GaP Y MgO
MEDIANTE MICROCATODOLUMINISCENCIA Y OTRAS TECNICAS
MICROSCOPICAS

M E M O R I A

presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

por

JOSE F. LLOPIS PLA

MADRID, 1980

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer constar mi agradecimiento a los compañeros del Departamento de Física del Estado Sólido, en cuyo Laboratorio se ha llevado a cabo este trabajo, y a todas las personas e instituciones que han prestado su ayuda, en especial a:

-Prof. Luis Bru, quien me dió la oportunidad de trabajar en su grupo y facilitó siempre cuanto estuvo a su alcance.

-Dr. Javier Piqueras, con el que me inicié en la investigación de estos temas y que ha dirigido el trabajo de manera constante, alentadora y eficaz en todo momento.

-Dr. Cayetano Serna, cuya ayuda en el M.E.B. ha sido muy valiosa.

-Dr. Roberto González, Teresa Artajo, Luis Delgado y Carmen Ballesteros, por su amistosa colaboración en diversos aspectos de este trabajo.

-C.E.N.I.M., por las facilidades dadas para utilizar la microsonda JEOL JSM-50A y en particular, al Dr. Miguel Aballe por la realización de los microanálisis, así como a la Dra. Paloma Adeva por su ayuda en el microscopio.

-Dres. E.R. Hodgson y J.L. Alvarez Rivas, de la J.E.N., por su colaboración en la irradiación de electrones de alta energía.

-Los compañeros del Laboratorio de Física General, por la comprensión demostrada, sobre todo, en la última fase de este trabajo.

-Rosa Pascual, por el interés prestado y la perfecta mecanografía de la mayor parte de esta Memoria, y a Angelines Fernández por el excelente trabajo fotográfico.

Finalmente, a mi mujer, a quien debo el programa COBOL del Cap. 4, la corrección de pruebas y el apoyo moral a lo largo de todo el trabajo.

J.L.L.P.

I N D I C E

Página

CAPITULO 1. INTRODUCCION GENERAL.	1
CAPITULO 2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO, CATODOLUMINISCENCIA.	
2.1 Introducci3n	6
2.2 Principales mecanismos que dan lugar a la emisi3n catodoluminiscente en cristales s3lidos	11
2.2.1 Procesos electr3n-hueco	11
2.2.2 Procesos excit3nicos	13
2.2.2.1 Excitones libres	13
2.2.2.2 Excitones atrapados	18
2.2.3 Mecanismo par donador-acceptor	21
2.2.4 Efectos de la superficie	22
2.3 Poder de resoluci3n. Factores que afectan al poder de resoluci3n	24
2.3.1 Dimensiones del haz	27
2.3.2 Profundidad de penetraci3n del haz	30
2.3.3 Longitud de difusi3n	32
2.4 Estudio de la intensidad de catodo- luminiscencia	33
2.4.1 Variaci3n de la intensidad catodoluminiscente con la corriente del haz	37
2.4.2 Variaci3n de la intensidad de catodoluminiscencia con el potencial acelerador	41

	<u>Página</u>
CAPITULO 3. MATERIALES Y TECNICAS UTILIZADOS.	
3.1 Materiales utilizados	44
3.1.1 Generalidades sobre el fosfuro de galio, GaP	44
3.1.2 Características específicas del GaP utilizado	49
3.1.3 Generalidades sobre el óxido de magnesio, MgO	49
3.1.4 Características específicas del MgO utilizado	52
3.2 Deformación plástica del GaP y MgO	52
3.2.1 Preparación de muestras	53
3.2.2 Deformación por compresión	54
3.2.3 Deformación por indentación	55
3.3 Irradiación de MgO con electrones de alta energía	56
3.4 Ataque químico selectivo	57
3.5 Microscopía electrónica de transmisión	59
3.5.1 Preparación de muestras	59
3.5.2 Técnicas de observación empleadas en el M.E.T.	62
3.6 Microscopía óptica con luz polarizada	63
3.7 Microanálisis de rayos X	64
3.8 Microscopía electrónica de barrido, modo catodoluminiscente	66
3.8.1 Condiciones de observación	68
3.8.2 Registro en color de la catodoluminiscencia	70
CAPITULO 4. CALCULO DE LA DISIPACION DE LA ENERGIA EN CRISTALES DE GaP Y MgO.	
4.1 Introducción	72
4.2 Cálculo de la disipación de la	

	<u>Página</u>
energía en GaP y MgO. Procedimiento y resultados numéricos	74
CAPITULO 5. CRISTALES NO DEFORMADOS.	
5.1 Subfronteras en monocristales de MgO	92
5.1.1 Contraste de la imagen catodo luminiscente en las subfronteras	92
5.1.2 Estudio de la variación del contraste CL con i_h y E_o	98
5.1.3 Microanálisis de rayos X	106
5.1.4 Contraste de subfronteras. Análisis y discusión	107
5.2 Fronteras de grano en policristales de GaP	111
5.2.1 Contraste de la imagen catodo luminiscente en fronteras de GaP	111
5.2.2 Estudio de la variación del contraste con i_h y E_o	114
5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión	121
5.2.4 Microscopía óptica con luz polarizada	126
5.2.5 Microanálisis de rayos X	128
5.2.6 Análisis y discusión del contraste CL de las fronteras de grano en GaP	129
5.3 Otros defectos	135
5.3.1 Dislocaciones en MgO, contraste CL. Discusión de los resultados e interpretación	135
5.3.2 Dislocaciones en GaP, contraste CL	143
5.3.3 Microscopía electrónica de	

	<u>Página</u>
transmisión en GaP	146
5.3.4. Microscopía óptica con luz polarizada en GaP	148
5.3.5 Discusión y análisis de los resultados obtenidos sobre la CL de las discusiones en GaP	151
 CAPITULO 6. CRISTALES DEFORMADOS.	
6.1 Bandas de deslizamiento	161
6.1.1 Contraste CL de las bandas de deslizamiento en MgO	162
6.1.2 Contraste con M.O. con luz polarizada	168
6.1.3 Interpretación y discusión de los resultados	170
6.1.4 Deformación GaP. Contraste CL de las bandas de deslizamiento	181
6.1.5 Contraste con M.O. con luz polarizada	185
6.1.6 Interpretación y discusión de los resultados	187
6.2 Indentaciones en MgO	195
6.2.1 Contraste CL de las indentaciones	199
6.2.2 Variación del contraste CL de la indentación con la profundidad	205
6.2.3 Contraste con M.O. con luz polarizada	207
6.2.4 Interpretación y discusión de los resultados	209
6.3 Irradiación con electrones de alta energía de cristales de MgO	213

	<u>Página</u>
CAPITULO 7. CONCLUSIONES	217
BIBLIOGRAFIA	222

CAPITULO 1

INTRODUCCION GENERAL

Muchas e importantes propiedades de los sólidos están determinadas por las impurezas y defectos que contienen, de ahí que resulte de gran interés el estudio de los defectos del sólido para obtener una buena comprensión de sus propiedades.

En particular, se sabe que en la mayoría de los cristales aisladores y semiconductores con propiedades luminiscentes, - los defectos ejercen un control determinante sobre las mismas. De hecho, la existencia de una relación entre los defectos y la emisión luminosa provocada en el cristal por algún tipo de excitación, se suele utilizar como medio para estudiarlos. - En este sentido, existe un buen número de técnicas que han sido y son utilizadas ampliamente, como por ejemplo, la termoluminiscencia en los cristales iónicos y la electroluminiscencia en los semiconductores.

A este grupo de técnicas pertenece la catodoluminiscencia, que sin embargo ha sido utilizada en esta clase de estudios - con menos frecuencia. En particular, el uso del microscopio electrónico de barrido para obtener imágenes de catodoluminiscencia de los defectos está prácticamente por desarrollarse en cristales iónicos, a pesar de que su aplicación en el estudio de cristales semiconductores en estos últimos años, ha permitido realizar considerables progresos en este sentido.

En el presente trabajo se ha empleado esta técnica (micro catodoluminiscencia) como un método clave en el estudio de - los defectos en cristales de GaP y MgO. Fundamentalmente, esta técnica se basa en que, por lo general, los defectos provocan en sus zonas de acción, variaciones significativas de los

procesos de recombinación electrón-hueco, lo que permite detectarlos. Sin embargo, no es posible especificar qué tipo particular de defecto se detecta, por lo que es necesario emplear otras técnicas comparativas, hasta que se logra caracterizarle por la acción que ejerce sobre los procesos de recombinación.

Hemos observado con esta técnica distintos tipos de defectos, tales como fronteras y subfronteras de grano, dislocaciones aisladas y agrupaciones de las mismas. De forma análoga, hemos obtenido información de defectos puntuales o sus aglomerados al estar éstos asociados a la catodoluminiscencia de las imperfecciones más extensas que acabamos de mencionar, a pesar de que por su pequeño tamaño no pueden ser visibles directamente en el M.E.B.

Dado que al emplear esta técnica de microcatodoluminiscencia, existen factores extrínsecos relacionados con las condiciones de observación, que pueden variar el contraste de catodoluminiscencia del defecto, se han estudiado dichos cambios para distintas condiciones de observación en el M.E.B. de las imperfecciones cristalinas ya mencionadas.

En condiciones normales, la concentración de defectos en la red cristalina de las muestras utilizadas en este estudio, es relativamente baja; esto origina dificultades cuando se intenta estudiar los efectos sobre la catodoluminiscencia de las interacciones que tienen lugar entre defectos puntuales o sus aglomerados con los defectos más extensos (fronteras, dislocaciones ...) por lo que hemos utilizado técnicas encaminadas a su producción controlada, tales como la deformación plástica por compresión uniaxial, o la conseguida por una concentración de carga (indentación), y la irradiación con electrones de alta y media energía.

En este sentido, hemos dedicado una buena parte de este - trabajo a estudiar los cristales deformados, ya que contienen zonas en donde aparecen las dislocaciones asociadas a defec-- tos puntuales y sus aglomerados, por lo que es posible estu-- diar y detectar más fácilmente los efectos de la decoración - de las imperfecciones más extensas (fronteras, dislocaciones) mediante la microcatodoluminiscencia.

Con objeto de evidenciar las distribuciones de los defec-- tos, hemos realizado estudios de carácter comparativo con - otras técnicas, tales como la microscopía electrónica de trans-- misión, el microanálisis de rayos X y la microscopía óptica - con luz polarizada. Encontrando que esta técnica catodolumi-- niscente puede ser muy sensible para estudiar el entorno de - las dislocaciones o fronteras y subfronteras de grano.

Por consiguiente, los objetivos más importantes de este - trabajo se pueden resumir en las aplicaciones de la técnica - de microcatodoluminiscencia al estudio de los defectos en - cristales deformados y sin deformar, interpretándose los di-- versos contrastes obtenidos por la presencia tanto de defec-- tos planos o lineales como de defectos puntuales. En particu-- lar hemos tratado de poner de manifiesto la sensibilidad de - la técnica catodoluminiscente para estudiar las asociaciones de defectos puntuales e impurezas con defectos más extensos - (decoración) al compararla con otras técnicas.

Estos estudios han supuesto un tratamiento previo de la - interacción del haz de electrones del M.E.B. con los sólidos utilizados.

Los dos materiales empleados en este trabajo tienen un - elevado interés desde el punto de vista de sus aplicaciones y cada uno de ellos es representativo de un grupo importante de materiales. Estè hecho, unido a una estabilidad bajo la ac--

ción de haces electrónicos comprendidos entre 10 KeV y 100 KeV y a un rendimiento de catodoluminiscencia suficiente para su estudio con el M.E.B., hace que el GaP y MgO sean materiales idóneos para la realización de estudios como éste.

Hemos dividido la presente memoria en siete capítulos.

Una breve información sobre los procesos y fundamentos básicos de la técnica catodoluminiscente se expone en el Capítulo 2 de esta memoria, en donde, siempre que ha sido posible, se ha relacionado la información de carácter general con la existente acerca de los materiales empleados en este trabajo con el fin de contribuir a una mejor y más rápida comprensión de los resultados obtenidos.

Las características específicas más destacables de los cristales utilizados se han resumido en los primeros apartados del Capítulo 3, dedicando el resto a describir las diversas técnicas experimentales empleadas en el presente estudio, poniendo especial énfasis en aquellas en las que hemos introducido alguna modificación que juzgamos de interés.

El Capítulo 4 lo dedicamos íntegramente a calcular las distribuciones correspondientes a las pérdidas de energía que sufre un electrón en un sólido cuando incide perpendicularmente a la superficie del cristal con energías comprendidas entre 10 y 30 KeV. En particular, se ha realizado el estudio para cristales de GaP y MgO.

Para obtener resultados numéricos concretos se ha supuesto un modelo sencillo en el que la densidad de energía disipada en el cristal se ha podido expresar matemáticamente mediante una aproximación de tipo gaussiano, lo que ha simplificado notablemente el cálculo.

Los Capítulos 5 y 6 constituyen el núcleo fundamental de este trabajo. En ellos describimos las observaciones llevadas a cabo con las distintas técnicas empleadas, estableciéndose la discusión e interpretación de los resultados para cada tipo de defecto, encaminada principalmente a esclarecer los mecanismos luminiscentes que permiten detectarlo con la técnica de microcatodoluminiscencia.

Finalmente, resumimos las conclusiones que se derivan del presente estudio en el Capítulo 7 de esta memoria.

CAPITULO 2

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

CATODOLUMINISCENCIA

2.1 INTRODUCCION.

Los fundamentos básicos del microscopio electrónico de barrido (M.E.B.) se conocen desde principios de los años treinta, cuando se empiezan a construir los primeros microscopios electrónicos de transmisión. En 1.938 von Ardenne construye el que podríamos denominar primer M.E.B., y en 1.942 Zworykin y Col. construyen un segundo M.E.B.; en ambos casos existen imperfecciones de carácter técnico que imposibilitan su comercialización. Después de la segunda guerra mundial en 1.948, se intenta nuevamente su construcción, esta vez por parte de Oatley y Mc. Mullan quienes obtienen los primeros resultados positivos en 1.952, no obstante no es hasta el año 1.965 que se comercializa el primer M.E.B. [1,2].

En la Fig. II.1 se presentan esquematizados los principales componentes de un M.E.B.

Hoy en día el M.E.B. es uno de los instrumentos más versátiles con que se cuenta para examinar y analizar las características microestructurales de los cuerpos sólidos. Las cualidades que lo hacen tan útil son: su poder de resolución del orden de los 7nm (nuevas investigaciones sobre correcciones de la aberración esférica en lentes electro-magnéticas, dan como posible alcanzar un poder de resolución de 2,5nm [3]); la gran profundidad de campo o foco, que permite obtener imágenes con apariencia tridimensional que dan más información -

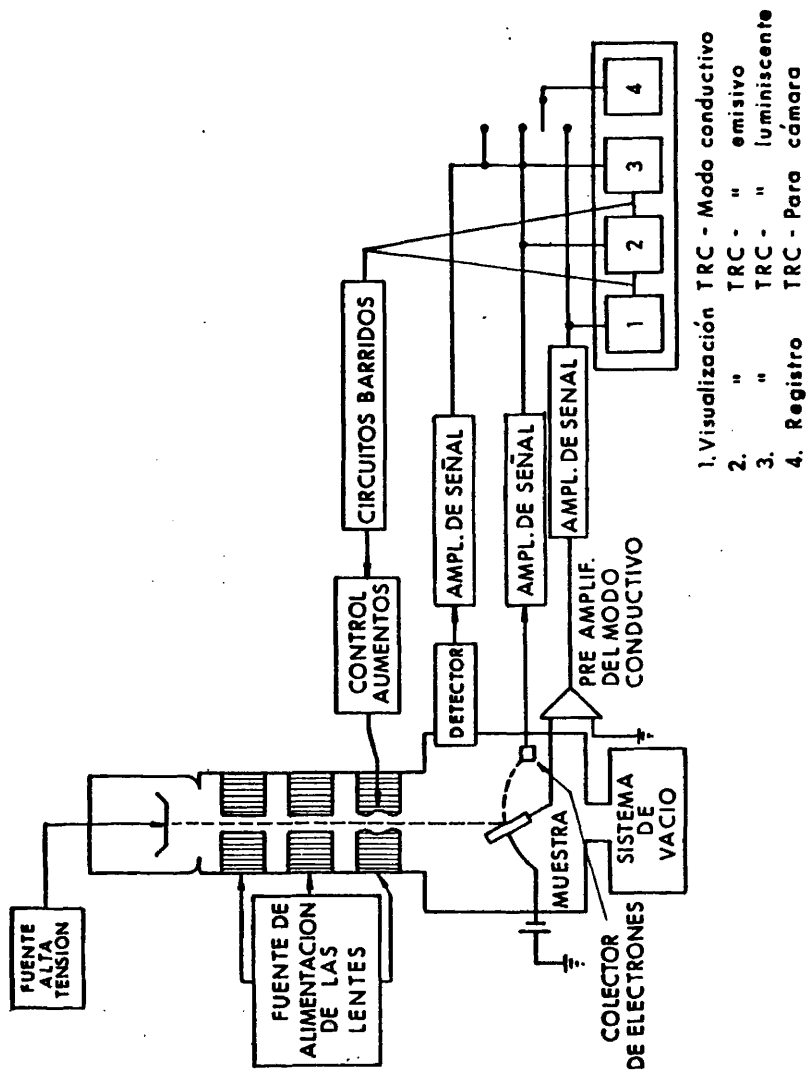


Fig. II.1 Esquema de los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido (M.E.B.)

espacial que la que se puede obtener con un microscopio óptico convencional. Baste señalar, que la profundidad de campo para el M.E.B. es del orden de $7000\mu\text{m}$ cuando se trabaja con un poder de resolución del orden de $1\mu\text{m}$, mientras que para el microscopio óptico convencional, se obtiene una profundidad de campo del orden de $1\mu\text{m}$ cuando se trabaja en las mismas condiciones de resolución. Otro aspecto muy interesante que cabe destacar, son los distintos tipos de señales que pueden ser recogidos y que se producen al interaccionar los electrones del haz con la muestra, obteniéndose una valiosísima información sobre la composición, estructura y en general otras propiedades de la superficie del sólido. Se pueden numerar esquemáticamente estas señales a que hacemos referencia:

- 1) Reflexión de electrones primarios
- 2) Emisión de electrones secundarios
- 3) Catodoluminiscencia
- 4) Producción de rayos X
- 5) Conductividad inducida por el haz
- 6) Electrones Auger
- 7) Daño producido por la radiación

Como ya hemos apuntado, muchos cuerpos sólidos al ser excitados por un haz de electrones emiten luz, a este fenómeno se le conoce con el nombre de catodoluminiscencia y los cuerpos sólidos que tienen esta propiedad, se dice que son catodoluminiscentes [4]. Cuatro o cinco decenios atrás, el fenómeno catodoluminiscente estaba estrechamente ligado al conocimiento de los tubos de rayos catódicos y la investigación del fenómeno estaba polarizada en la obtención de nuevos fósforos [5,6]. En la actualidad son las medidas y observaciones de los materiales y dispositivos que presentan propiedades optoelectrónicas, las que revisten una extraordinaria importancia desde el punto de vista tecnológico, así como desde un punto de vista de una investigación básica, el interés se

centra en el conocimiento de todos los posibles procesos y mecanismos físicos luminiscentes que tienen lugar en ellos.

La microscopia electrónica de barrido en su modo catodoluminiscente es una técnica rápida, no destructiva y con una alta resolución espacial (que oscila entre $1\mu\text{m}$ y $4\mu\text{m}$ dependiendo de las condiciones de observación y de las propiedades físicas de la muestra); que permite conocer en general las variaciones espaciales de la emisión luminosa y en concreto las debidas a defectos, inhomogeneidades de dopados, impurezas, etc... Para analizar la emisión catodoluminiscente procedente de una determinada zona de la muestra, interesa conocer:

- a) El rendimiento luminoso y la emisión catodoluminiscente total.
- b) La composición espectral de la luz emitida
- c) La vida media de los procesos radiativos o persistencia.

La energía gastada se define por la densidad de corriente (A/cm^2) y por la energía cinética de los electrones determinada a su vez por el potencial acelerador. La ley de la emisión, establecida empíricamente, se expresa por

$$I_{CL} = Af(J)E_0^n \quad (2.1)$$

donde A es una constante, $f(J)$ es una función de la densidad de corriente, E_0 es el potencial acelerador y n es un número mayor que cero. La eficiencia luminosa cesa de crecer proporcionalmente al aumentar la densidad de corriente mas allá de cierto límite y tiende a la saturación. Esta saturación se debe, a que por un lado existe cierta relación definida entre el número de centros excitables y el número de átomos que forman el material, y por otra parte, el tiempo durante el cual

cada centro permanece excitado posee cierto valor probalístico definido. Pudiéndose concibir, dos tipos diferentes de saturación:

- a) Emisión constante en el tiempo, lograda cuando se llegan a excitar todos los centros. (Esta es una situación que en la práctica nunca se alcanza).
- b) Estado de equilibrio o condición de igualdad entre el número de centros que son excitados y desexcitados por unidad de tiempo que es el que se suele registrar. La emisión es constante en función del tiempo.

Para separar estas dos causas se puede:

- i) Observar la emisión luminosa provocada por un haz de electrones focalizado constantemente en el mismo lugar.
- ii) Observar la emisión luminosa provocada por un haz electrónico modulado de manera que el lugar de enfoque se desplace constantemente.

Evidentemente en el caso (i) los dos factores (a) y (b) intervienen juntos, mientras que en (ii) el valor de la vida media no depende del número de centros radiativos presentes por unidad de volumen, mientras que en la saturación sí depende exclusivamente de ellos. Esto es válido siempre que no intervengan otras causas como la elevación de la temperatura.

La variación de la emisión en función del potencial acelerador (a densidad de corriente constante) es más delicada de explicar, porque a cada velocidad de los electrones, corresponde una penetración distinta, como veremos posteriormente.

2.2 PRINCIPALES MECANISMOS QUE DAN LUGAR A LA EMISION CATODO LUMINISCENTE EN CRISTALES SOLIDOS.

La emisión de luz requiere que el sistema esté en desequilibrio, lo cual supone que de alguna manera la excitación actúe en el sólido creando pares electrón-hueco. Para explicar los procesos de emisión luminosa en materiales luminiscentes se han propuesto diversos mecanismos, entre ellos destacaremos los procesos electrón-hueco, procesos excitónicos, mecanismos donador-aceptor, etc... (*)

2.2.1 Procesos electrón-hueco

Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, -- parte de la energía del haz se consume en la formación de pares electrón-hueco, al hacer pasar electrones de la banda de valencia a la de conducción. Si los pares así formados tienen una energía de dos o tres veces la de la anchura de la banda prohibida, E_g , pueden a su vez dar lugar a la formación de nuevos pares electrón-hueco. Parte de la energía de los pares electrón-hueco se pierde en procesos térmicos, empleándose -- sólo una fracción de la energía de excitación restante en la emisión catodoluminiscente.

Después del proceso inicial de la formación del par electrón-hueco, se establece una distribución de portadores en -- casi equilibrio, en la que la mayoría de los pares se encuentran en trampas que son producidas por iones de un activador

(*) De aquí en adelante utilizaremos el lenguaje empleado -- usualmente en teoría de semiconductores, haciéndolo ex-- tensivo a los aisladores.

o por otros tipos de defectos de la red.

Distinguiremos dos procesos de recombinación electrón-hueco, uno que llamaremos directo, y otro indirecto. El primero de ellos trata simplemente de la colisión directa de un electrón con un hueco con la consiguiente emisión de un fotón.

Como el momento de un fotón es despreciable comparado con el del electrón, sólo hay transiciones electrónicas entre estados con igual momento. El proceso indirecto es en realidad una colisión de tres cuerpos electrón-hueco-fonón, en el que la emisión de un fonón se hace imprescindible para la conservación del momento. En consecuencia, materiales con banda directa que dan lugar a transiciones (verticales) que

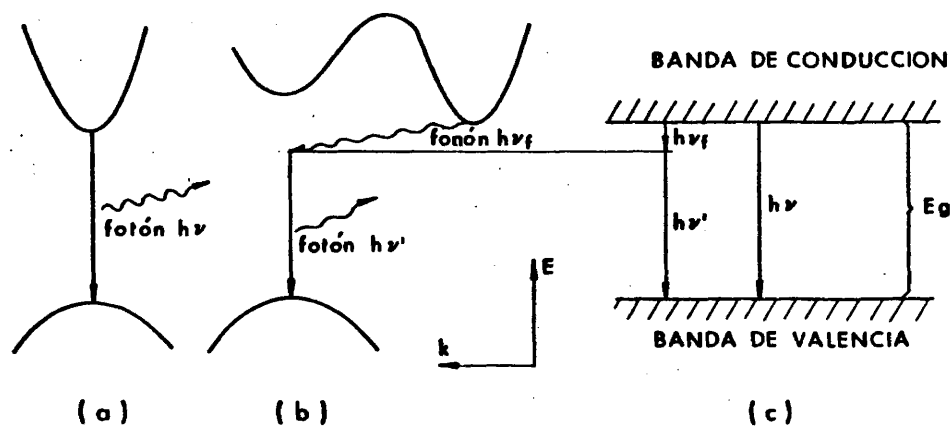


Fig. II.2 Posibles transiciones radiativas entre bandas
a) directa b) indirecta.

conservan el momento, como por ejemplo GaAs o InAs serán en general más eficaces en emisión catodoluminiscente, que -- aquellos otros que presentan una banda indirecta, es decir, que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia, no están en la misma vertical en el espacio K (Fig. II. 2b) tal es el caso del Si o Ge; por lo general, parte de la intensidad catodoluminiscente, en materiales de este tipo, está asociada a impurezas y/u otras imperfecciones.

2.2.2 Procesos excitónicos.

De entre los diversos procesos que dan lugar a transiciones radiativas, cabe señalar aquellos en los que están implicados los excitones. Se suele definir el excitón como un estado excitado, neutro y móvil en el seno de un cristal, o como una excitación cuántica de energía que se propaga a través de una estructura y cuyo movimiento está caracterizado por un vector de onda; hay que hacer notar que esta última definición requiere la existencia de un potencial periódico que es imposible encontrar en un cristal, debido a que en la práctica las impurezas, vacantes y otras imperfecciones de la red no pueden eliminarse completamente.

2.2.2.1 Excitones Libres.

Si el material es bastante puro, los pares electrón-hueco, producidos por efecto del haz de electrones sobre el sólido, pueden desplazarse independientemente por el cristal. No obstante, como tienen cargas opuestas, podrán experimentar una atracción coulombiana que dará lugar a un conjunto de estados ligados. De la definición anteriormente dada del excitón, se desprende que al ente así formado, puede asignársele el nombre de excitón. La recombinación de estos ex-

citones, dará lugar a una emisión caracterizada por una línea espectral estrecha. En una transición simple, con conservación del momento, la energía del fotón emitido será:

$$h\nu = E_g - E_{x_n} \quad (2.2)$$

en donde se ha utilizado la nomenclatura habitual para h, ν y E_g , siendo E_{x_n} la energía de excitación del excitón que, en el supuesto x_n de un modelo de tipo hidrogenoide, vendrá dada por:

$$E_{x_n} = - \frac{m_r^* e^4}{2h^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.3)$$

en donde m_r^* es la masa efectiva reducida, e, h, ϵ representan respectivamente la carga del electrón, la constante de Plank y la constante dieléctrica del medio y n un entero mayor o igual que uno. La intensidad de emisión para los estados excitados varía como n^{-3} [13], lo que hace que si hay un ruido de fondo u otros procesos radiativos, sean prácticamente inobservables los estados excitados de orden superior; Vg.: en GaAs se han identificado los estados $n = 1$ y $n = 2$ [7]. Por lo que en la práctica la energía del fotón emitido se da por:

$$h\nu = E_g - E_{x_1} \quad (2.4)$$

En aquellos materiales en que las transiciones son de tipo indirecto y necesitan la emisión de al menos un fonón, la energía del fotón emitido puede darse por la expresión:

$$h\nu = E_g - E_{x_1} - mE_f \quad (2.5)$$

en donde el tercer término del segundo miembro, representa - la energía disipada a través de un número m de fonones con - energía E_f .

En los espectros de catodoluminiscencia de los materia-- les utilizados en este trabajo, varios autores han identifi-- cado las líneas correspondientes a la recombinación de exti-- tones libres.

La Fig. II.3a muestra el espectro de la luminiscencia de bida al proceso de recombinación de excitones libres en GaP obtenido por epitaxia a partir de la fase líquida (L.P.E.) -

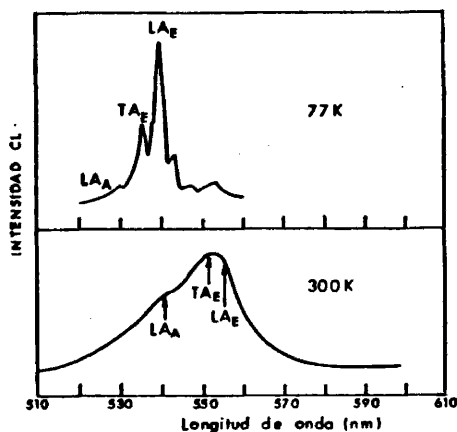


Fig. II.3 Espectro de catodoluminiscencia de GaP (LPE) sin dopar, correspondiente a la recombinación de excitones libres. Características del haz (40 KeV, 10^{-4} A/cm²) (Ref. [8]).

que a bajas temperaturas, presenta varias líneas espectrales con sus picos característicos de forma irregular, que reflejan la distribución de energías cinéticas en la población de excitones libres [8].

Como ya hemos dicho, la conservación del momento en la recombinación electrón hueco, requiere la emisión o absorción de un fonón con vector de onda único, por lo que las distintas rayas espectrales que se observan, reflejan cada una la participación de un fonón particular de las ramas de las curvas de dispersión del fonón (*). En la Fig. II.3a, los picos llevan consigo la emisión de fonones acústicos transversales (TA) y acústicos longitudinales (LA), denominando con las siglas LA_D la absorción de fonones acústicos longitudinales.

A temperatura ambiente las energías cinéticas de los excitones ensanchan el espectro (Fig. II.3b), borrando casi por completo las componentes (o picos) espectrales, produciéndose una cola para las longitudes de onda corta, que extiende el espectro de energías del fotón a valores superiores a los correspondientes a la anchura de la banda prohibida.

La presencia de recombinaciones de excitones libres, se ha puesto también de manifiesto en el estudio de la catodoluminiscencia de MgO; así por ejemplo, Rachko y Valbis [9,10] han estudiado recientemente la catodoluminiscencia ultravio-

(*) En el espectro de frecuencias de la red, hay que distinguir la rama acústica (A) y la rama óptica (O), en cada una de ellas hay dos fonones transversales y uno longitudinal.

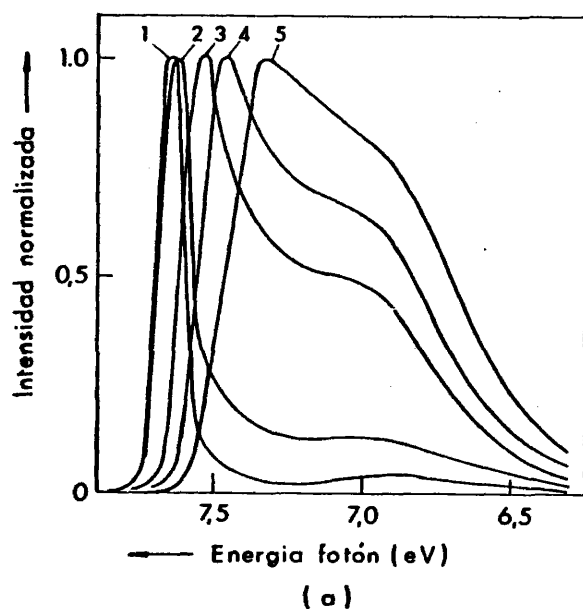
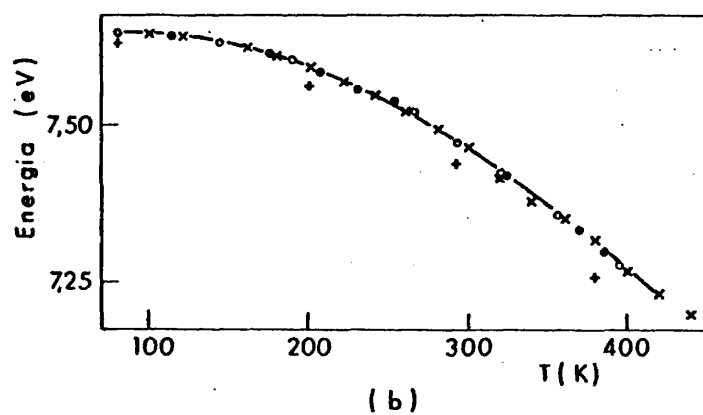


Fig. II.4 (b) Variación del espectro de catodoluminiscencia con la temperatura en cristales de MgO. Intensidad normalizada.
(a) Dependencia del máximo de luminiscencia con la temperatura (Ref. [9])

leta en cristales de MgO dopados y sin dopar, en un rango - de temperaturas comprendido entre 80K y 450K (Fig. II.4a). El espectro a $T = 80K$ presenta una línea intensa a 7,65 eV, debida a las recombinaciones radiativas de los excitones li bres. Además hay una extinción térmica (quenching) de la lu miniscencia (Fig. II.4b), con una energía de activación de $(0,037 \pm 0,005) eV$ y un aumento de la intensidad de la raya de 6,9eV con una energía de activación de $(0,039 \pm 0,005) eV$, que suponen es debida a recombinaciones de excitones relajados.

2.2.2.2. Excitones atrapados.

Se habla de excitón atrapado, cuando un excitón libre - ha sido ligado bien por un potencial asociado a una impureza, defecto de la red, etc., o bien por otra causa, como es el caso de los excitones que quedan aprehendidos en cierta región del espacio de momentos y no pueden salir de ella, o aquellos otros que llegan a la superficie del cristal, pierden allí parte de la energía que transportan y se ven obligados a permanecer en dicha superficie, en este caso por -- causas energéticas y en el anterior por motivos de conservación del momento. Pudiéndose hablar de distintos tipos de - excitones atrapados [11,12].

Consideremos el caso de una impureza sustitucional, u - otra imperfección próxima a una región del cristal en la que los átomos han reducido su energía de excitación; si el excitón entra en una de estas regiones, pierde parte del exceso de energía por emisión fonónica (vibración de la red) resultando que el excitón en cuestión se encuentra con insuficiente energía para salir de la zona, quedando atrapado durante algún tiempo, en el que puede ocurrir que:

- a) Mediante algún fenómeno térmico recupere la energía

disipada.

- b) Transfiera su energía interna a la imperfección, cesando de existir.
- c) Emita un fotón.
- d) Desaparezca con una emisión multifonónica.
- e) Se autocione cambiando la estructura de la banda -- prohibida.
- f) Pase por efecto túnel a otra imperfección cercana -- con las mismas probabilidades de existencia.

Cuando el excitón da lugar a la emisión de fotones (proceso c), dicha emisión se caracteriza por una línea espectral estrecha y por una energía menor que la correspondiente al excitón libre, así por ejemplo se ha encontrado en -- GaAs a 1,4K que $\Delta h\nu = 0,1$ meV para excitones ligados y de -- 1 meV para excitones libres [7].

En la Fig. II.5a se representa el espectro de catodoluminiscencia obtenido en muestras de GaP dopadas con una concentración de nitrógeno, N, próxima a $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [14]. A 77K se aprecia un espectro de emisión diferente al obtenido en las muestras sin dopar, que es producido por las recombinaciones de excitones ligados a impurezas de nitrógeno, N, en redes de fósforo, P (*). La conservación del momento, requiere

(*) Puesto que el N está situado en la tabla periódica en el mismo grupo que el fósforo, P, cuando ocupa los lugares de éste en la red del GaP, da lugar a una impureza -- isoelectrónica, produciendo el núcleo del átomo una perturbación de corto alcance en la red, ligando al excitón con una energía pequeña de ~ 10 meV.

re para estas transiciones relajadas, la presencia de un estado de defecto. La línea "A" se debe a la recombinación -- sin emisión de fonones con átomos aislados de nitrógeno. La característica de la recombinación con emisión de fonones -- es que baja hasta los 560 nm, emitiendo uno o dos fonones -- de la rama acústica y óptica. La "A-O" se refiere a la transición con emisión de fonones de la rama óptica. A 300K el espectro de emisión se ensancha simétricamente (Fig. II.5b), pero se pueden identificar aún los componentes "A" y "A-O". En la Fig. II.5a hay un sistema de emisión, con una línea -- no fonónica próxima a 570nm que se ha denominado NN_1 . Esta es la primera línea de una serie de líneas detectadas en -- estudios a baja temperatura, debidas a recombinaciones radiativas de excitones ligados a pares de átomos de nitrógeno -- situados en diferentes posiciones de la red. El sistema NN_1 se debe a los pares vecinos más cercanos, que dan lugar a -- una fuerte emisión amarilla a temperatura ambiente. Esto último no se pone de manifiesto en la Fig. II.5b, puesto que

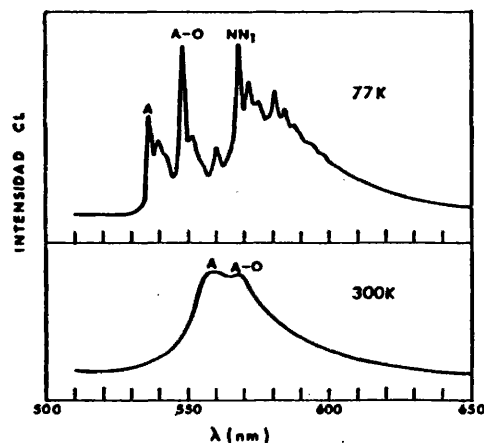


Fig. II.5 Espectro de la emisión catodoluminiscente de GaP (LPE) tipo-n, dopado con nitrógeno. La luminiscencia se produce por la recombinación de excitones ligados a impurezas de nitrógeno (Ref. [8])

la alta concentración requerida no se puede conseguir en materiales LPE. Sin embargo, materiales crecidos epitáxicamente a partir de la fase de vapor (VPE) se pueden dopar con una alta concentración de nitrógeno ($\sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) apareciendo entonces una emisión amarilla a temperatura ambiente.

2.2.3 Mecanismo par donador-aceptor.

Diversos investigadores [15,16,17,18] han contado con la posibilidad de que se dé una recombinación radiativa entre un electrón atrapado por una impureza donadora y un hueco atrapado por una impureza aceptora. Si se supone que la pareja donador-aceptor está separada entre sí por una distancia r_n , y que la interacción entre ambos es sólo de tipo coulombiano, entonces la energía del fotón emitido será:

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon r_n} \quad (2.6)$$

en donde:

E_g es la anchura de la banda prohibida,

E_D y E_A son respectivamente, la energía de ionización del donador y aceptor,

$\frac{e^2}{\epsilon r_n}$ representa la energía de interacción coulombiana del par, donde e es la carga del electrón y ϵ es la constante dieléctrica del medio.

Puesto que tanto los átomos del donador como del aceptor sólo pueden situarse en determinadas posiciones bien definidas de la red, los valores que tome r_n , estarán formados por un conjunto de valores discretos, lo que implica que el espectro a su vez sea discreto y que por consiguien-

te, a cada línea de éste le corresponde un valor de r_n .

Gershenzon y Col. [16,17] han calculado una distribución de parejas donador-aceptor en función de r_n en cristales de GaP, para lo cual han supuesto una distribución de donadores y aceptores separados por una distancia escogida al azar y colocados ambos, donador y aceptor, en posiciones equivalentes de la red (Ga o F) o no equivalentes (Ga y P); las líneas observadas corresponden a pares separados por una distancia comprendida entre los 10 Å y 40 Å, ya que después de los 40 Å, encuentran que las líneas discretas se sumergen en una banda ancha de 0,02 eV con un máximo alrededor de $r_n = 50$ Å.

2.2.4 Efectos de la superficie.

Una de las consecuencias que se pueden intuir fácilmente, del hecho de que finalice la periodicidad de la red en la superficie de un cristal, es la alteración de la energía de los estados electrónicos en dicha región. Supongamos que un electrón libre de la capa superficial pueda caer a la banda de valencia a través de una serie de estados electrónicos permitidos, que estén asociados a las impurezas superficiales. La energía perdida se disipará por la formación sucesiva de una serie de fonones. Esto hace que la superficie sea una zona de bajo rendimiento radiativo, lo cual no excluye la posibilidad de transiciones radiativas con baja eficiencia y con diferente longitud de onda que las que tienen lugar en el material masivo [19].

Se puede definir una vida media superficial τ_s y en primera aproximación suponer que los portadores de la capa superficial (por ejemplo en una distancia del orden de la longitud Debye para la superficie) tienen una vida media efectiva igual a τ_s . Esta vida media superficial dependerá de los

tratamientos mecánicos y químicos de la superficie del sólido, así como de su tamaño, puesto que los portadores tienen que emerger a la superficie antes de recombinarse. Si los portadores generados en el interior del material tienen una vida media τ_v , resultará que la vida media de los portadores en el sólido, τ , se podrá escribir como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_v} \quad (2.7)$$

Uno de los factores que hay que tener en cuenta a la hora de estudiar las imágenes obtenidas en el modo catodoluminiscente es el estado de la superficie del sólido (pulido, limpieza, tensiones, etc....). Así, la presencia de una película delgada (Fig. II.6a) afecta a la emisión catodoluminiscente, fundamentalmente de dos formas, una cambiando el coeficiente de reflexión de los electrones primarios y otra, -- produciendo variaciones en la emisión por reflexiones internas de la luz generada en el material masivo. Si la presencia de la película da lugar a una difusión de impurezas en la muestra, (Fig. II.6b), éstas afectarán a la vida media de los procesos radiativos y no radiativos de la zona en que se han difundido, y por tanto habrá una variación de contraste de la emisión catodoluminiscente.

Si en la superficie de la muestra aparece una densidad de carga variable (Fig. II.6c), se produce una variación en la emisión catodoluminiscente, puesto que la densidad de carga en la superficie influye en el grado de curvatura de la banda prohibida, y ésta a su vez, afecta a la velocidad de recombinación en la superficie. Entonces, una capa mono o bimolecular puede cambiar la anchura de la capa inerte relativa a la distancia de penetración del haz y afectar a la señal.

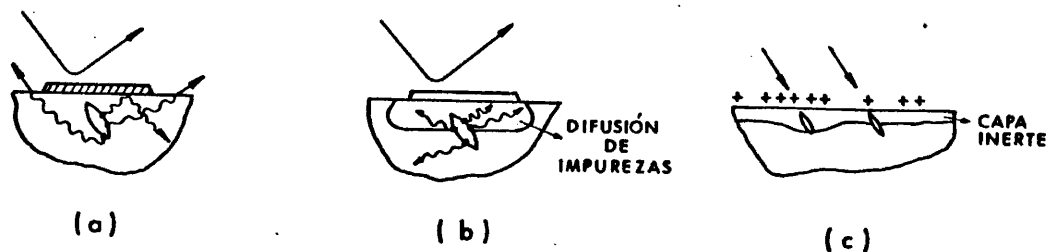


Fig. II.6 Posibles efectos superficiales, que dan lugar a una variación del contraste catodoluminiscente.

2.3 PODER DE RESOLUCION. FACTORES QUE AFECTAN AL PODER DE RESOLUCION.

Cuando hablamos de poder de resolución de un microscopio electrónico de barrido (M.E.B.), entendemos que se trata de la mínima distancia entre los centros de dos partículas discernibles. Esta distancia depende de las características de la señal, así como de la interacción del haz de electrones con la muestra.

Para entender mejor como influye la señal en el poder de resolución, consideraremos el caso de dos partículas, con una misma intensidad de la señal en función de la distancia de barrido (Fig. II.7).

En la Fig. II.7b,c. representamos el caso de dos partículas muy próximas entre sí, de manera que los perfiles de

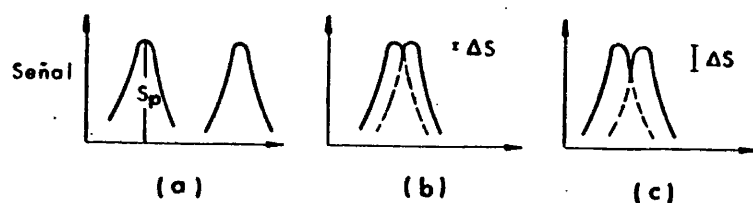


Fig. II.7 Criterio para la resolución de dos partículas adyacentes.

- a) Perfiles de la señal separados.
- b) Perfiles de la señal separados, partículas no discernibles.
- c) Perfiles de la señal solapados, partículas discernibles, $\Delta S = S_p/4$

intensidad de la señal se solapan. El criterio que seguimos para poder decir si son o no discernibles es el de Rayleigh, según el cual dos puntos materiales se resuelven si el mínimo de intensidad de la señal entre ellos, es aproximadamente $1/4$ de la altura del máximo de la señal (S_p).

Como ya hemos apuntado al principio de este apartado, la influencia de la interacción del haz de electrones con la muestra sobre la señal, depende del "modo" en que se trabaja, así en el modo emisor, la resolución viene determinada principalmente por la óptica electrónica y en segundo término por las propiedades de la muestra. Esta situación es consecuencia de que en general la distancia de escape de los electrones secundarios, de 50 \AA a 500 \AA , es mucho menor que la profundidad máxima de penetración (*), y que por tanto, -

(*) Se verá con más detalle en el apartado 2.3.2.

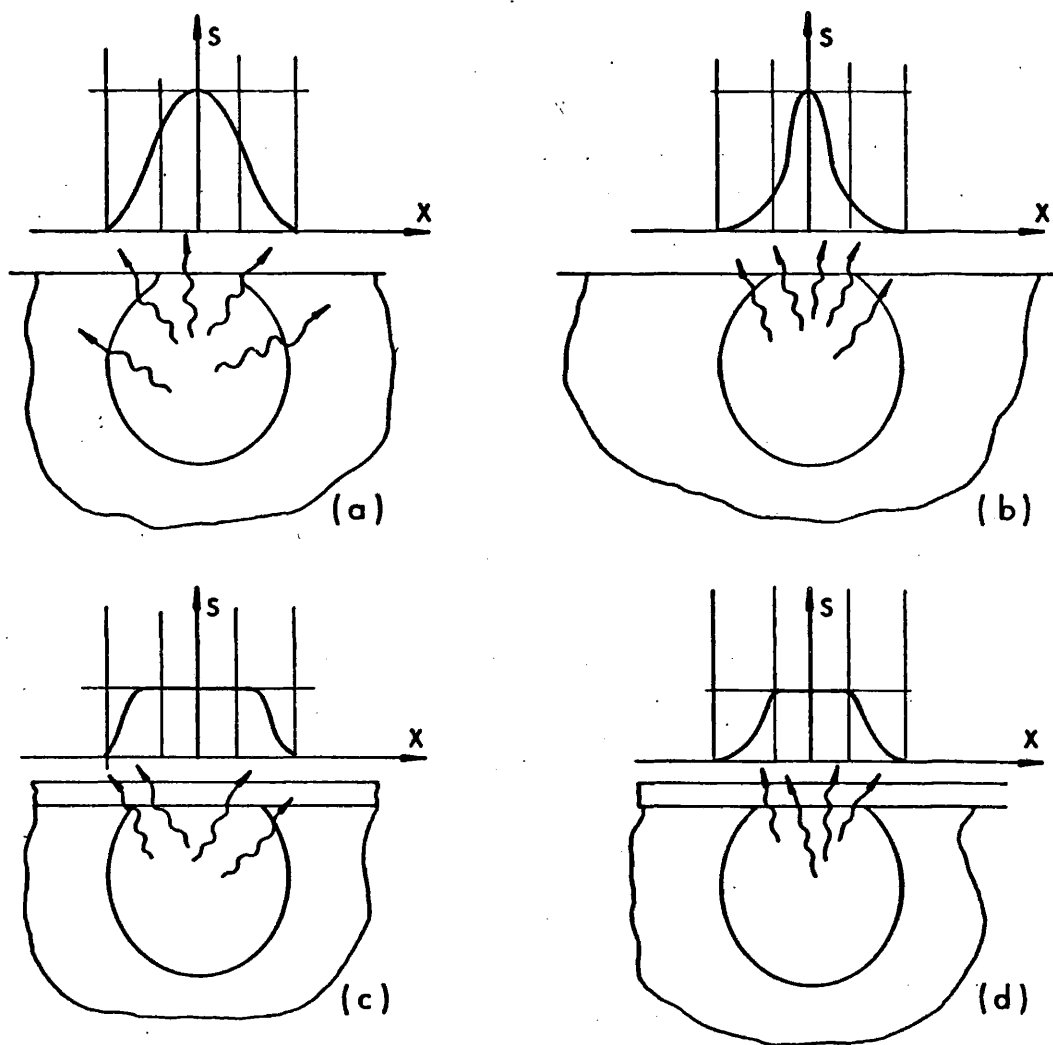


Fig. II.8 Representación esquemática de como afectan las capas inertes a la señal y por tanto al poder de resolución.

- a) Señal CL en un material con bajo coeficiente de absorción y sin capa inerte.
- b) Lo mismo que en a), pero con un coeficiente de absorción mayor.
- c) y d) Presentan el mismo caso que a) y b) pero con una capa inerte.

la distancia de escape es del orden del tamaño del haz, entonces la información procede de un área de la muestra que es del orden del tamaño del haz, lo que implica una pequeña integración espacial de la señal. Si la profundidad de escape fuera del orden de la distancia de penetración, entonces el área efectiva de la cual procedería la información, sería del orden de la anchura del volumen de interacción, que es aproximadamente $1/3$ de la profundidad de penetración.

En el modo catodoluminiscente, la situación es más complicada que lo descrito para el modo emisor, debido a la existencia de capas inertes o regiones en las que el rendimiento luminoso en superficie se reduce. Los portadores creados en estas capas inertes no dan lugar a una misma señal efectiva, con lo que la semianchura de ésta decrece. (ver Fig. II.8c y d).

Otro hecho a tener en cuenta es la absorción que sufre el fotón desde el punto en que se origina hasta que sale de la muestra; de modo que si el coeficiente de absorción es menor que la profundidad a la que se crea el fotón, éste no contribuye a la señal catodoluminiscente (Fig. II.8a,b).

Resumiendo, podemos decir que los parámetros que influyen en la resolución en el modo catodoluminiscente son: el diámetro del haz de electrones al incidir en la muestra, la profundidad de penetración de los electrones, la longitud de difusión de los portadores generados, el coeficiente de absorción de los fotones y la existencia o ausencia de capas superficiales no radiativas.

2.3.1 Dimensiones del haz.

La función que desempeña el sistema de lentes de la co-

lumna es disminuir el tamaño del haz de electrones. Si no se tuvieran en cuenta las restricciones debidas a las aberraciones inherentes a cualquier sistema de lentes electrónicas -- [20], el diámetro final del haz (ver Fig. II.9) vendría dado por:

$$d_3 = \frac{d_0 f_1^2 f_3}{\{(L_1 - f_1)^2 - L_1 f_1\}(L_3 - f_3) - L_1 f_1 (L_1 - 2f_1)} \quad (2.8)$$

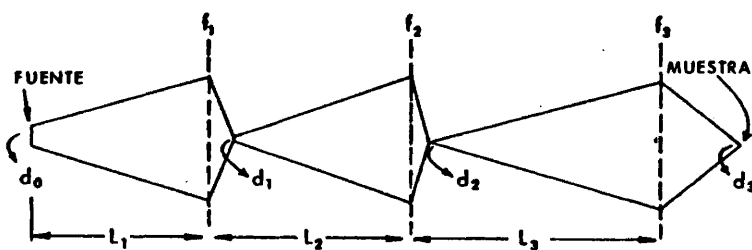


Fig. II.9 Esquema del sistema de lentes de la columna.

Si tenemos en cuenta las aberraciones y en concreto las aberraciones esférica, cromática y astigmática, así como el efecto debido a la difracción, el diámetro final del haz -- viene dado por:

$$d_f = (d_0^2 + d_{\text{esf}}^2 + d_{\text{cr}}^2 + d_{\text{ast}}^2 + d_{\text{dif}}^2)^{1/2} \quad (2.9)$$

o bien:

$$d_f^2 = \{C_o + (1,22\lambda)^2\} \frac{1}{\alpha^2} + \{C_{ast}^2 + (\frac{\Delta V}{V} C_r)^2\} \alpha^2 \quad (2.10) \\ + (\frac{1}{2C_s})^2 \alpha^6$$

donde C_o , C_{ast} , C_{cr} , y C_s son constantes, λ es la longitud de onda asociada al haz de electrones y α es la abertura semiangular dada por $\alpha = \frac{r}{l}$, en la que r es el radio de la abertura final y l es la distancia entre la muestra y el plano en que está situada la abertura.

Los límites teóricos del diámetro efectivo, escogiendo sólo los términos correspondientes a la aberración esférica y a la difracción, han sido calculados por Pease y Nixon [21]. Para ello derivan la expresión (2.10) respecto a α , con la idea de obtener un α óptimo. Para dicho α -óptimo, se obtiene una corriente del haz máxima y un diámetro eficaz mínimo, dado todo ello por las expresiones:

$$d_{min} = 1,29 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \{7,92 \frac{iT}{J_c} 10^9 + 1\}^{3/8} \quad (2.11)$$

$$i_{max} = 1,26 \frac{J_c}{T} \{ (0,51 d^{8/3} / C_s^{2/3} \lambda^2) - 1 \} 10^{-10} \quad (2.12)$$

$$\alpha_{opt} = (\frac{d}{C_s})^{1/3} \quad (2.13)$$

donde C_s es el coeficiente de aberración esférica, λ es la longitud de la onda asociada a los electrones del haz, J_c es la densidad de corriente de la superficie del cátodo, T es la temperatura de emisión del filamento, i es la corriente del haz y d , el diámetro final del haz.

Puede verse, que la corriente del haz incidente varía con

el diámetro del haz elevado a $8/3$, por lo que la emisión de electrones secundarios y rayos-X variará directamente con la corriente del haz, no sucediendo lo mismo, por lo general, - con la emisión catodoluminiscente como se verá en el apartado 2.5.

Para aumentar el poder de resolución (o la resolución espacial) en el modo CL, es necesario como ya hemos apuntado anteriormente, disminuir el diámetro final del haz. Sin embargo, reducir este diámetro implica una disminución en la producción de portadores en exceso y en consecuencia en la intensidad de la señal, lo que repercute desfavorablemente en la resolución espacial, como ya se ha visto. Por tanto, aquellos materiales con un alto rendimiento y producción de fotones, serán los más adecuados para una investigación en el M.E.B., modo catodoluminiscente; éste es el caso del GaP y MgO.

2.3.2 Profundidad de penetración del haz.

El fenómeno de la catodoluminiscencia, junto con otros - (producción de rayos-X, electrones secundarios, pares electrón huecc, etc...) dependen de la energía disipada por los electrones del haz que penetran en la muestra.

Para poder predecir la profundidad, medida respecto a la superficie de la muestra, a que se producen los fotones que dan lugar a la señal catodoluminiscente y el tamaño de la -- fuente (resolución espacial) hay que saber cuál es la pérdida energética debida a la penetración del electrón por unidad de longitud, que según la formulación no relativista (para bajas energías) dada por Bethe [22], se puede expresar -- por la ecuación:

$$-\frac{dE}{ds} = (2\pi N_A e^4) \left(\frac{Z\rho}{A}\right) \left\{\frac{1}{E} \ln 1,66 \frac{E}{J}\right\} \quad (2.14)$$

donde e representa la carga del electrón ($e = 4,8 \cdot 10^{-10} (\text{cm}^3 \text{ gr s}^{-2})^{1/2}$) N_A es el número de Avogadro $N_A = 6,02257 \cdot 10^{23}$ atm/mol, Z y A representan respectivamente el número atómico y el peso atómico en gramos, ρ es la densidad en gr/cm^3 y J es el llamado potencial de ionización de la muestra, cuyo significado es el de un valor medio de la energía perdida en todos aquellos procesos inelásticos que tienen lugar en el volumen de excitación del sólido. Como se puede apreciar en el segundo miembro de esta ecuación, la pérdida de energía por unidad de longitud debida a la penetración de los electrones, depende básicamente de tres factores, cada uno de ellos encerrado entre paréntesis, ec. (2.14), el primero de ellos es constante, el segundo depende sólo del tipo de material y el tercero depende tanto de la energía como del material, a través de la dependencia de J con Z , que empíricamente se ha encontrado [23] que es:

$$J = (9,76 + 58,8 Z^{-1,19})Z \quad (\text{eV}) \quad (2.15)$$

La profundidad o rango de penetración, R se suele definir como la distancia media que recorre un electrón, medida desde la superficie y a lo largo de su trayectoria [24]. Es frecuente dar esta profundidad de penetración en función de la energía del haz incidente, mediante la expresión:

$$R(E) = \int_{E_0}^E \frac{1}{dE/ds} dE \quad (2.16)$$

donde ds representa la profundidad respecto a la superficie. Al sustituir en esta expresión la ec. (2.15) y haciendo $E=0$, se halla la profundidad de penetración de Bethe, R_B , que resulta ser inversamente proporcional a la densidad del blanco; para obviar esta dependencia, se suele utilizar una "profundidad másica de penetración" ρR_B , tal que:

$$\rho R_B = \int_{E_0}^{E=\infty} \frac{1}{dE/d(s\rho)} dE \quad (2.17)$$

encontrándose para una energía del haz fija que ρR_B es la misma (salvo pequeñas correcciones en el número atómico) para todos los elementos.

Los resultados experimentales dan una dependencia del tipo:

$$\rho R_B = K E_0^n \quad (2.18)$$

en donde K es una constante de proporcionalidad y n suele variar aproximadamente entre 1,2 y 1,7.

A continuación damos algunas de las formulaciones obtenidas por diversos autores [25,26,27,28,29,23]

[25]	Gloker (1.948)	obtiene	$\rho R = 4,9 \cdot 10^{-6} E_0^{1,72} \text{ gr cm}^{-2}$
[26]	Grüen (1.957)	"	$\rho R = 4,57 \cdot 10^{-6} E_0^{1,7} \text{ "}$
[27]	Feldman (1.960)	"	$\rho R = 5,3 \cdot 10^{-6} E_0^{1,7} \text{ "}$
[28]	Klein (1.966)	"	$\rho R = 12,5 \cdot 10^{-6} E_0^{1,65} \text{ "}$
[29]	Witty y Col. (1.967)	"	$\rho R = 1,95 \cdot 10^{-6} E_0^{1,7} \text{ "}$
[23]	Everhart y Col. (1.971)	"	$\rho R = 3,98 \cdot 10^{-6} E_0^{1,75} \text{ "}$

donde E_0 se expresa en KeV.

2.3.3 Longitud de difusión.

Se suele definir la longitud de difusión de los portado

res minoritarios, a partir de las ecuaciones de difusión de Einstein, haciendo:

$$L = (D\tau)^{1/2} \quad (2.19)$$

(ver por ejemplo [30]) en donde D es el coeficiente de difusión y τ la vida media de los portadores minoritarios. El significado físico, es el de una distancia media que recorren los portadores minoritarios antes de recombinarse.

Como ya hemos visto, la resolución de las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido en el modo catodoluminiscente, dependen entre otros factores de las dimensiones del volumen de interacción, que a su vez es función de la longitud de difusión de los portadores minoritarios, lo que dicho en otras palabras significa, que la recombinación radiativa no se realiza en el mismo lugar en el que se ha producido el par electrón-hueco, puesto que éste, se difunde, aumentando de esta manera la zona de donde se emite la señal luminosa.

2.4 ESTUDIO DE LA INTENSIDAD DE CATODOLUMINISCENCIA.

Como ya hemos mencionado, cuando el haz de electrones incide sobre una muestra, pierde parte de su energía en ionizar átomos del sólido cristalino (semiconductor o aislante), esto significa en palabras de la teoría de bandas, que los electrones son llevados desde la banda de valencia llena, hasta la banda de conducción vacía, generándose pares electrón-hueco. Posteriormente, algunos de estos pares electrón hueco generados en exceso, se recombinan radiativamente, dando lugar a la señal luminosa que dependerá, por consiguiente, de la vida media de los procesos radiativos.

Para un haz de electrones incidentes caracterizado por su potencial acelerador E_0 y por su corriente i_h , el número de pares electrón-hueco generados por cada electrón del haz, vendrá dado [31] por:

$$G = \frac{E_{ef}}{e_i} \approx \frac{E_0}{e_i} \quad (2.19)$$

donde G es el llamado factor de generación del haz, E_{ef} es la energía efectiva del electrón incidente, que es menor - que la energía E_0 del haz, ya que parte de esta energía es emitida y retrodispersada con la corriente del modo emisor y e_i representa la energía de ionización, que es mayor que E_g (anchura de la banda prohibida) y que puede expresarse según [32] como:

$$e_i = E_g + \frac{9}{5} E_g + m (h w_f) \quad (2.20)$$

donde el primer sumando representa la energía de la banda - prohibida, el segundo $\frac{9}{5} E_g$ representa la energía cinética residual, y el tercer término corresponde a la energía disi - pada a través de un número de fonones de energía w_f .

Como ya se ha anotado anteriormente, utilizamos la terminología usual en semiconductores, haciéndola extensiva a los aisladores.

En los procesos luminiscentes, los responsables del fenómeno suelen ser los portadores minoritarios (huecos en material tipo-n o electrones en material tipo-p) éste es el caso de la catodoluminiscencia. Para estudiar el fenómeno - catodoluminiscente, es necesario saber cuál es la distribución de estos portadores minoritarios en el sólido [29,33,34], esta información se obtiene resolviendo la ecuación diferen - cial de difusión, a la que se añade el término correspondien

te a la generación de portadores minoritarios. En ausencia de campos eléctricos y una vez conseguido un estado estacionario de equilibrio dinámico, la ecuación se puede escribir como:

$$D\nabla^2(\Delta n) - \frac{\Delta n}{\tau} + g = 0 \quad (2.21)$$

Δn : es la densidad de portadores minoritarios en exceso.

D : es el coeficiente de difusión.

g : es la densidad de portadores minoritarios generados en exceso en la unidad de tiempo.

$\frac{1}{\tau} = P$: es la inversa de la vida media de los portadores minoritarios o la probabilidad de que se recombinen.

La resolución de esta ecuación presenta grandes dificultades de carácter matemático; no obstante, para una aproximación de primer orden, podemos suponer que la distribución de portadores minoritarios tiene simetría esférica y que el tamaño de la fuente es infinitesimal [31] por lo que una solución adecuada puede ser:

$$\Delta n = A \frac{e^{-r/L}}{r} \quad (2.22)$$

que se hace muy pequeña cuando r es pequeño y tiende a cero para valores de $2L$ a $3L$. Donde A es una constante con dimensiones de cm^{-2} y L es la longitud de difusión de los portadores minoritarios, que es igual a $L = (D\tau)^{1/2}$.

Para calcular la intensidad de catodoluminiscencia, I_{CL} , producida por las recombinaciones radiativas en una zona de espesor dz y a una profundidad, z , (modelo de difusión laminar) supondremos que I_{CL} es igual al número de portadores mi

minoritarios, que es igual a $L = (D\tau)^{1/2}$.

Para calcular la intensidad de catodoluminiscencia, I_{CL} , producida por las recombinaciones radiativas en una zona de espesor dz y a una profundidad, z , (modelo de difusión laminar) supondremos que I_{CL} es igual al número de portadores minoritarios multiplicado por la probabilidad de que se recombinen radiativamente, P_r , esto es:

$$I_{CL}(z)dz = P_r \left(\int_{\text{Todo espacio}} \Delta n \, dV \right) \quad (2.23)$$

escribiendo (2.22) en coordenadas cilíndricas y sustituyendo en (2.23) resulta:

$$I_{CL}(z)dz = P_r A \left\{ \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{(\rho^2+z^2)}{L}}}{(\rho^2+L^2)^{1/2}} 2\pi\rho d\rho \right\} dz \quad (2.24)$$

haciendo el cambio $u = (\rho^2+z^2)^{1/2}$ e integrando se obtiene:

$$I_{CL}(z)dz = 2\pi A P_r L e^{-\frac{z}{L}} dz \quad (2.25)$$

Es útil escribir la función $I(z)$ dependiendo del número de portadores generados por segundo, g , que es igual al número de pares electrón-hueco producidos por el electrón, multiplicado por el número de electrones que llegan a la muestra i_h/q donde i_h , es la intensidad del haz, y q la carga del electrón, entonces g se escribe como:

$$g = \frac{i_h}{q} G \quad (2.26)$$

Para el modelo que estamos utilizando $g = 2\pi AD$ y la intensidad catodoluminiscente total que emite la muestra será:

$$I_{CL} = \int_0^\infty I(z)dz = \frac{g P_r L}{D} \int_0^\infty e^{-\frac{z}{L}} dz = g \frac{P_r}{P} \quad (2.27)$$

Se define el rendimiento cuántico interno, η , de la emisión catodoluminiscente, como el cociente entre la probabilidad de que se efectúe una recombinación radiativa y la -- probabilidad de que se efectúe una recombinación (radiativa o no radiativa). Por consiguiente, la intensidad catodoluminiscente emitida por la muestra, vendrá dada por la ecuación:

$$I_{CL} = g\eta \quad (2.27)$$

2.4.1 Variación de la intensidad catodoluminiscente con la corriente del haz.

El nivel de excitación de una muestra, viene caracterizado por la intensidad del haz, la influencia de esta última -- en el rendimiento cuántico interno, η , y en la generación de portadores, g , que da cuenta de las variaciones de la intensidad de catodoluminiscencia, I_{CL} , con la corriente del haz, i_h .

Es lógico suponer, que al aumentar el número de electrones que llegan a la muestra por efecto del bombardeo electrónico, la probabilidad de recombinación varíe, esto significa que de cierta manera, el rendimiento cuántico, $\eta = \frac{p_r}{p}$, dependerá de i_h . Si el nivel de excitación no es muy grande, -- cabrá esperar que η dependa débilmente de i_h de manera que -- prácticamente permanezca constante para un amplio rango de -- intensidades débiles del haz; si por el contrario, el nivel de excitación es muy grande, habrá que esperar una fuerte dependencia de η con i_h . Por otra parte, la dependencia de g -- con i_h resulta obvia si tenemos en cuenta la ecuación (2.26).

En estudios realizados en GaAs de tipo-n y tipo-p [29,35 36,37] y en particular en [29,36] se encuentra que cuando -- muestras de tipo-n de GaAs se someten a un nivel de excitación no muy alto, la intensidad de catodoluminiscencia va--

ría linealmente con la intensidad del haz, mientras que si la variación de la intensidad es grande, la variación de la intensidad de radiación emitida, no es función lineal de i_h sino que varía como i_h^m donde m permanece constante para un nivel de excitación dado.

Para encontrar un modelo teórico que explique este comportamiento, se suele empezar por suponer que la concentración, en exceso Δn (para un determinado E_o del haz) a una profundidad z medida perpendicularmente a la superficie irradiada, es una función lineal de la corriente absorbida i_a , y por tanto se puede escribir como:

$$I_{CL} \sim \int \{\Delta n(z)\}^m dz \quad (2.28)$$

Rao-Sahib y Wittry [35] han encontrado una expresión para la distribución de portadores minoritarios en exceso, con la profundidad, $\Delta n(z)$, que es solución de la ecuación (2.21), en la que suponen una distribución $g(z)$ de tipo gaussiano:

$$g(z) = g_o e^{-a^2(z-z_o)^2} \text{ cm}^{3/2} \quad (2.29)$$

La solución que obtienen satisface la condición de contorno:

$$D_n \left. \frac{d\Delta n(z)}{dz} \right|_{z=0} = S\Delta n(0) \quad (2.30)$$

además, dicha solución (que no damos aquí por ser extremadamente larga) tiene en cuenta la existencia de capas inertes a una profundidad, d . Para ello se basan en la hipótesis de que la generación de portadores es constante para una potencia dada del haz, ($E_o \cdot i_h = \text{cte}$).

La integral dada en (2.28) puede evaluarse analíticamen

te, cuando $m = 1$ y numéricamente cuando $m \neq 1$.

La dependencia de los niveles de excitación con la radiación emitida, ha sido estudiada por diversos autores [37,38,30,40,41], en particular Rakshit y Col. [37], consideran la estadística de recombinaciones radiativas en semiconductores degenerados, excitados por un haz de electrones, para encontrar dicha dependencia. Los resultados que obtienen (Fig. II.10), están de acuerdo con los resultados experimentales conocidos para GaAs tipo-n.

Resumiendo algunos de estos resultados, podemos decir - que:

- a). En aquellos materiales o zonas de ellos en los que - dominan los procesos de recombinación radiativa, la I_{CL} variará linealmente con i_h .
En efecto, de la ec. (2.27).

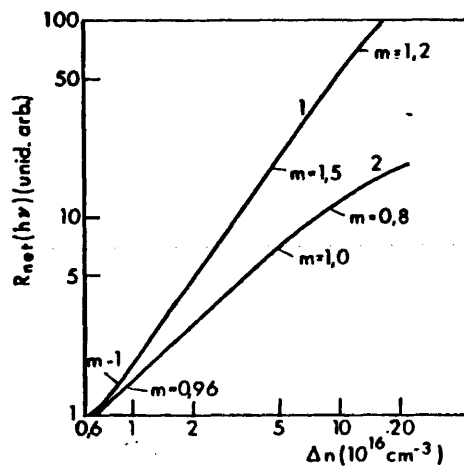


Fig. II.10 Variación relativa de la recombinación total de portadores minoritarios por unidad de volumen, para una determinada energía del fotón. Muestras de GaP tipo-n con concentración de portadores en exceso excitados con un haz de electrones.

$$I_{CL} \sim \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} g \quad \left| \begin{array}{l} P_r \gg P_{nr} \\ \Rightarrow I_{CL} \sim g \sim i_h \end{array} \right.$$

b). En aquellos materiales o zonas de ellos, en los que dominan los procesos radiativos, la intensidad catodoluminiscente, I_{CL} , variará de distinta forma con i_h , dependiendo -- del nivel de excitación, así por ejemplo:

- i). Material o zona poco dopada y sometida a un alto nivel de excitación $\Delta n \gg n_0$; si se supone que para transiciones directas la probabilidad de recombinación radiativa es proporcional al número de portadores minoritarios, esto es:

$$P_r = \gamma n = \gamma(n_0 + \Delta n) \approx \Delta n \gamma \quad (2.31)$$

sustituyendo en (2.27) y teniendo en cuenta que $\Delta n = g/P$, resulta:

$$I_{CL} \sim \gamma \left(\frac{g}{P} \right)^2 \sim i_h^2$$

- ii). Material o zona poco dopada y sometida a un bajo nivel de excitación $n_0 \gg \Delta n$. Si hacemos la misma hipótesis que en (i) respecto a P_r , resulta que:

$$P_r = \gamma n = \gamma n_0 \quad (2.32)$$

sustituyendo en (2.27) se obtiene:

$$I_{CL} \sim \frac{\gamma n_0}{P_{nr}} g \sim n_0 i_h$$

en este caso la intensidad catódoluminiscente es proporcional a n_0 y a la corriente del haz.

2.4.2 Variación de la intensidad de catodoluminiscencia con el potencial acelerador.

La variación de la intensidad de catodoluminiscencia con el potencial acelerador, E_0 , para una corriente fija del haz, está íntimamente ligada al problema de la pérdida de energía con la profundidad de penetración de los electrones en el cristal, ya que parte de esta pérdida de energía se emplea en la generación de portadores.

Supongamos que $\phi(\rho z)$ es la función que describe la distribución de portadores generados en exceso a una "profundidad másica" ρz . Dicha función dependerá del potencial acelerador a través de (2.18).

$$\rho z = K E_0^n$$

es decir que $\phi(\rho z) = \psi(E_0)$. Entonces, el número de pares generados en exceso en una capa de "espesor másico" $d(\rho z)$ y a una "profundidad másica" ρz vendrá dado por $\phi(\rho z) d(\rho z)$. La pérdida de portadores por recombinación superficial por unidad de tiempo viene dada, usando la función de Green para una fuente puntual [33], por la expresión:

$$n_s = \frac{S}{S+1} \int_0^\infty \phi(\rho z) e^{-\frac{\rho z}{\rho L}} d(\rho z) \quad (2.33)$$

donde S es la velocidad reducida de recombinación igual a S/v_d , donde S es la superficie de recombinación y v_d la velocidad de recombinación que a su vez es igual a L/τ , donde L es la longitud de difusión y τ la vida media de los portadores minoritarios.

La concentración neta de portadores, válida para recombinarse radiativamente, vendrá dada por:

$$n = \int_0^{\infty} \phi(\rho z) d(\rho z) - n_g \quad (2.34)$$

La emisión catodoluminiscente producida en el interior del cristal, puede ser parcialmente absorbida al emerger del interior del material. Si las medidas se realizan en el rango de longitudes de onda, en el que el coeficiente de absorción sea bajo ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) y la penetración del haz es pequeña, entonces el efecto de autoabsorción puede ser despreciable.

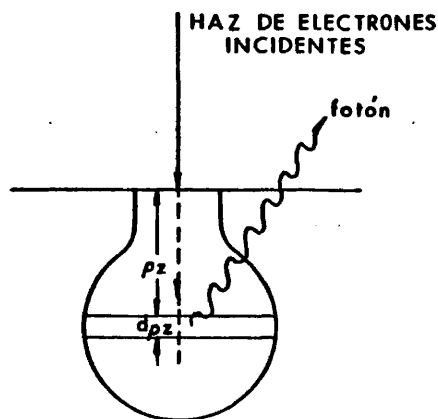


Fig. II.11 Volumen de excitación creado por el haz de electrones. Rodaja de espesor $d(\rho z)$ a una profundidad ρz respecto a la superficie de incidencia.

Digamos también, que el coeficiente de absorción, disminuye al crecer la longitud de onda.

Wittry y Kyser [29] consideran que $\phi(\rho z)$ es una función de tipo gaussiano, lo que supone que no cambie significativamente de forma con la energía del haz, encontrando que para bajos niveles de inyección en muestras de GaAs tipo-n, la intensidad de la radiación de recombinación, es aproximadamente proporcional a la concentración de portadores. Pudiendo entonces obtenerse la intensidad de catodoluminiscencia mediante la ec. (2.34).

Estos mismos investigadores han encontrado que la dependencia del potencial del haz con la emisión catodoluminiscente podría reconciliarse con la teoría, postulando la existencia de una capa inerte en la superficie, de espesor d . La aproximación gaussiana daría entonces lugar a un conjunto de curvas para la intensidad de catodoluminiscencia, que estarían normalizadas a la profundidad de penetración de Bethe, $\omega = \frac{R_B}{\rho L}$, y dependientes de la velocidad superficial reducida, S , de la longitud de difusión L y del espesor relativo d/L de la capa inerte.

CAPITULO 3

MATERIALES Y TECNICAS UTILIZADAS

3.1 MATERIALES UTILIZADOS.

3.1.1. Generalidades sobre el fosforo de galio GaP.

El fosforo de galio, GaP, es un sólido de color ambarino, transparente, del grupo de compuestos III-V (*) y que como to

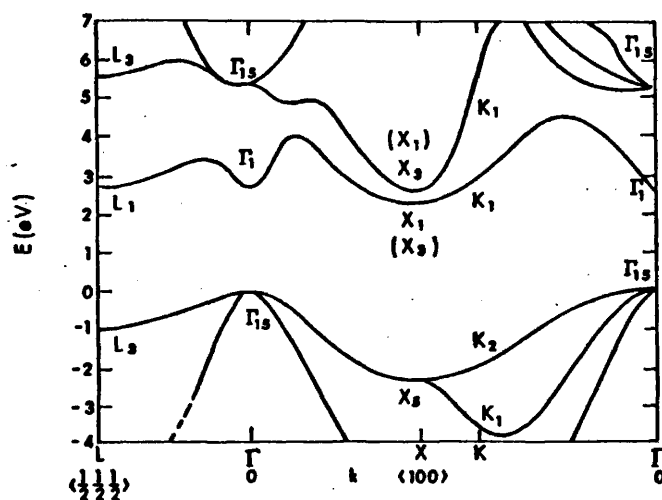


Fig. III.1 Representación esquemática de las bandas de energía del GaP.

(*) La nomenclatura utilizada es la habitual para aquellos - compuestos cuya fórmula química es AB, en donde A representa un elemento trivalente y B uno pentavalente.

dos los compuestos de este grupo, presenta también propiedades semiconductoras; su conductividad es de tipo-p, aunque el comportamiento puede ser de tipo-n con un dopado adecuado (Vg.: S, Si). La banda prohibida es de tipo indirecto, (esto significa, como se vió en el capítulo anterior, que en los procesos de recombinación banda a banda hay una emisión fonónica, necesaria para que se satisfaga la ley de la conservación del momento), con una anchura de 2,4 eV a 0K y de 2,25 eV a temperatura ambiente [42], que corresponde a la energía de un fotón de luz verde. En la Fig. III.1 se representa un esquema de la estructura de banda del GaP dada en [43,44].

El enlace que presentan sus átomos es de tipo covalente, rígido y direccional, puesto que los electrones responsables son los correspondientes a los orbitales sp^3 , esto da lugar a que el fosforo sea un material frágil a temperatura ambiente y sólo para temperaturas más altas que la mitad de la de la fusión ($T_f = 1350^\circ\text{C} \Rightarrow T_{f/2} = 675^\circ\text{C}$) sea posible deformarlo plásticamente.

La estructura cristalina es del tipo esfalerita, [45], - con dos subredes cúbicas desplazadas una con respecto a otra por una traslación paralela a la diagonal principal e igual a un cuarto de la longitud de ésta, la primera subred ocupada con átomos de galio y la segunda con átomos de fósforo, - (ver Fig. III.2a); su parámetro de red según [45] es $a_0 = 5,4505 \text{ \AA}$. A veces es útil dar una descripción de la estructura mediante un apilamiento de planos {111} (Fig. III.2b); el empaquetamiento más compacto se consigue escogiendo la secuencia de pares de planos αB , βC , γA , conectados por la secuencia $A\alpha$, $B\beta$, $C\gamma$. Hay que hacer notar que la distancia entre los planos de una subred a otra, no es la misma, de manera que la distancia entre los planos $A\alpha$ es tres veces la distancia que hay entre parejas de planos de distinto nombre αB

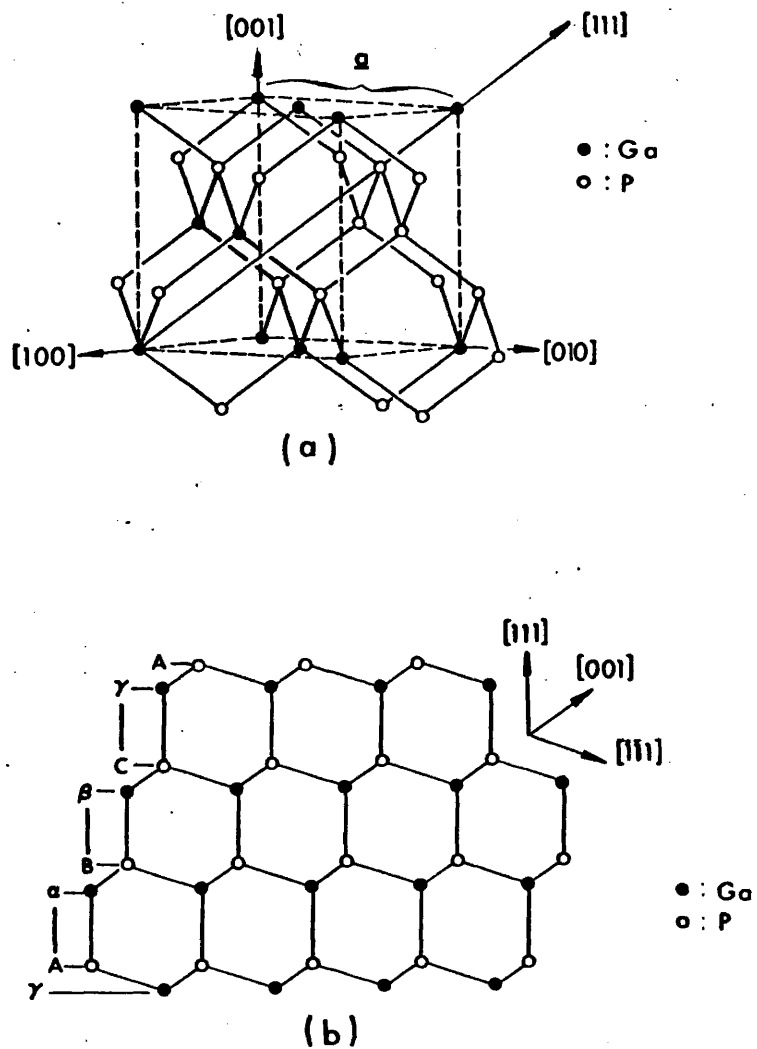


Fig. III.2 Estructura cristalina del GaP.
a). Celda unidad.
b). Proyección sobre el plano $\{1\bar{1}0\}$.

(ver Fig. III.2b). El número de enlaces entre planos es también diferente, siendo tres veces más numeroso entre pares de planos αB , que entre pares $A\alpha$. Teniendo en cuenta la geometría de la red, es posible encontrar dos conjuntos distintos de dislocaciones, según se realice el desplazamiento de los átomos entre planos $A\alpha$ (conjunto de dislocaciones "shuffle") o entre planos αB (conjunto de dislocaciones deslizantes o "glides"). Si se tiene en cuenta la direccionalidad del enlace y, la geometría de la red, puede esperarse una mayor probabilidad de encontrar dislocaciones de tipo "shuffle" que deslizantes, debido a que las primeras implican una ruptura de enlaces tres veces más pequeña que la segunda y por tanto cabe esperar que sean además las únicas responsables de la plasticidad [46]. Experimentalmente no es posible distinguirlas, no obstante, el aspecto segmentado de la dislocación hace pensar que las dos estructuras podrían coexistir a lo largo de una misma línea, realizándose el paso de una configuración a otra mediante absorción (o emisión) de una fila de intersticiales (o vacantes) [47]. La falta de centro de simetría es una de las características más destacables de este tipo de estructura, lo que supone que la dirección $[111]$ no sea equivalente a la $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. La ausencia de centro de simetría y su influencia sobre los defectos, ha sido estudiada por diversos autores, entre ellos Holt [48] que hace especial hincapié en dicha anisotropía, relacionándola con defectos puntuales, falta de estequiometría, defectos lineales y bidimensionales. Por otra parte, Haasen [49] apunta que una dislocación "shuffle" de 60° no disociada, tiene un semiplano suplementario que puede terminar en una fila de átomos de Ga o de P, (ver Fig. III.3) hablándose entonces para el primer caso de dislocaciones tipo α y para el segundo de dislocaciones tipo β .

El sistema de deslizamiento en este tipo de estructura a la que pertenece el GaP, consiste en el deslizamiento sobre -

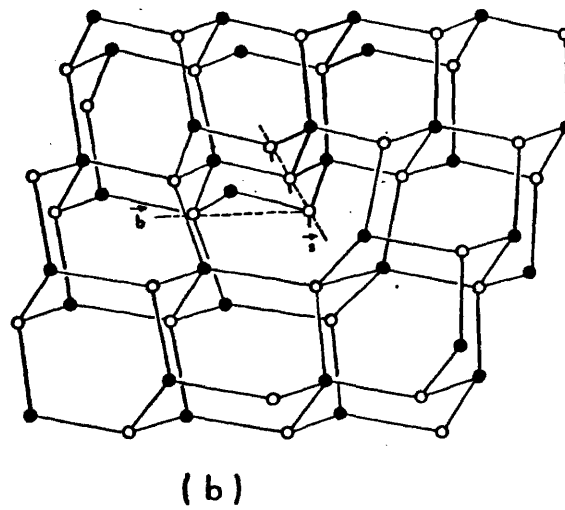
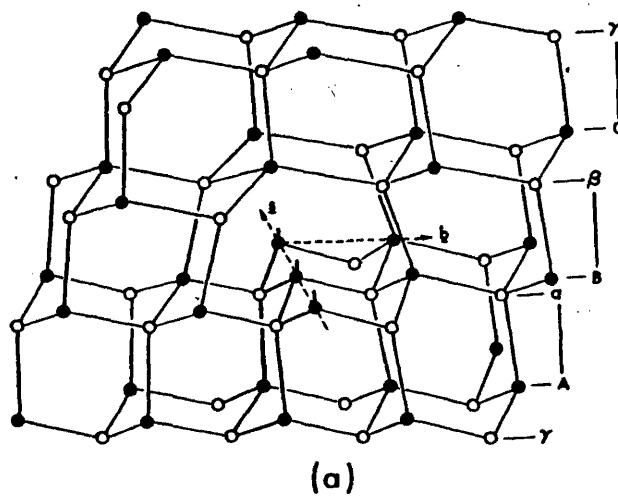


Fig. III.3 Dislocaciones "shuffle" 60°.
a) Tipo α
b) Tipo β

los planos {111} en las direcciones $\langle 110 \rangle$.

3.1.2 Características específicas del GaP utilizado.

Las muestras de fosfuro de galio, GaP, que hemos utilizado a lo largo de este trabajo, proceden de una barra cilíndrica de GaP policristalino, cuyas dimensiones aproximadas son de unos 15 mm. de diámetro por unos 40 mm. de longitud; nominalmente sin dopar y suministrados por Metals Research. La misma casa suministradora nos ha facilitado información sobre el tipo de impurezas que se pueden encontrar, así como la de su posible concentración máxima. En la siguiente tabla resumimos los datos facilitados por Metals Research, de un típico análisis con espectrografía de masas:

Elemento:	As	C	Cu	Fe	O
P P m:	1	1	0,05	0,01	0,2

3.1.3 Generalidades sobre el óxido de magnesio, MgO.

El óxido de magnesio, MgO, es un sólido iónico (*) con una red espacial cúbica centrada en caras, similar a la del ClNa, (Fig. III.4a); su parámetro de red a la temperatura de 21°C es de 4,2112 Å [50]. El sistema de deslizamiento es de tipo {110} $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ por lo que una lámina {001} tendrá cuatro planos de deslizamiento inclinados 45° respecto a la superficie y otros dos inclinados 90° (Fig. III.4b), cada uno de estos planos no contiene más que una dirección de deslizamiento. En estado puro se presenta como un sólido incoloro y --

(*) El grado de ionicidad según el criterio dado por L. Pauling, es de 0,7 [51]. El número de coordinación es seis [52].

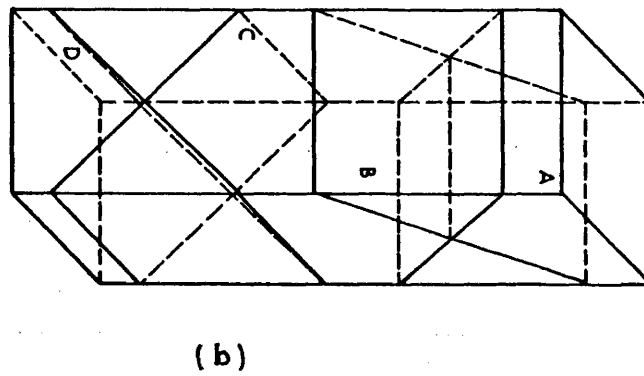
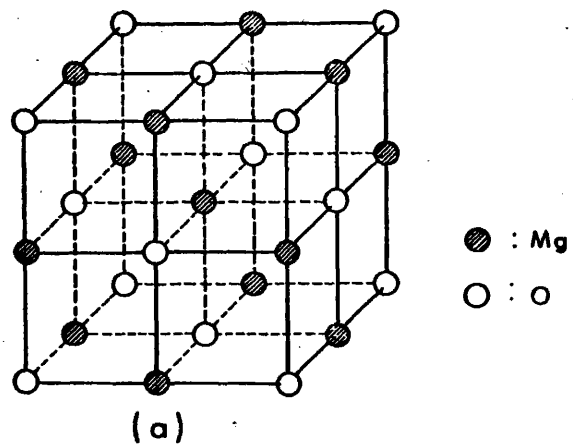


Fig. III.4 a) Estructura cristalina del MgO, celda unidad.
b) Representación de los planos correspondientes al sistema de deslizamiento $\{110\}$ $\langle 110 \rangle$ del MgO.

transparente, (no así cuando contiene gran número de impurezas o centros de color); posee un alto punto de fusión de -- 2800°C y una densidad de $\rho = 3,6 \text{ gr cm}^{-3}$ [53].

Desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas se le suele clasificar como un aislador, aunque algunos autores, S.K. Pantelides y Col. [54] lo clasifican como semiconductor, basándose para ello en que posee algunas de las propiedades típicas de los semiconductores, señalando en particular que tiene una banda de valencia ancha de $\sim 6 \text{ eV}$, que la constante dieléctrica es grande, $\sim 9,8$, y que la energía de enlace del excitón es menor que $0,1 \text{ eV}$, todo lo cual contrasta con los valores que se obtienen para un aislador típico, -- así, por ejemplo, para el ClNa se sabe que estos valores son de $\sim 2 \text{ eV}$ para la anchura de la banda de valencia, ~ 6 para la constante dieléctrica y $1,0 \text{ eV}$ para la energía de enlace del excitón.

Respecto a la estructura de bandas, hay que decir que -- existen notables diferencias entre los distintos cálculos -- teóricos y entre éstos y los experimentales; así, C.Y. Fong y col. [55] obtienen con el método de pseudopotencial empírico una banda de valencia ancha de $\sim 5,5 \text{ eV}$, mientras que por una parte P.F. Walch y D.E. Ellis [56], mediante el método de Hartree-Fock-Slater, encuentran que la banda de valencia tiene una anchura de $\sim 3 \text{ eV}$ y por otra S.K. Pantelides y col. [54] obtienen una anchura de $\sim 10,5 \text{ eV}$. En las bandas de conducción las discrepancias son aun mayores. Sin embargo, en lo que respecta a la anchura de la banda prohibida, la controversia es menor, encontrándose experimentalmente un valor de $7,77 \text{ eV}$, mientras que los cálculos teóricos de [54] y [55] dan valores de $8,9 \text{ eV}$ y $7,76 \text{ eV}$ respectivamente.

El óxido de magnesio no sólo es el típico modelo de mate

rial cerámico estequiométrico, cúbico y con un alto punto de fusión, como se acaba de ver, sino que también es un material con interesantes aplicaciones en el campo de la tecnología de los refractarios, siendo cada día mayor su uso en los modernos sistemas de conversión y producción de energía, que trabajan a altas temperaturas. Ultimamente se están utilizando sus propiedades semiconductoras y ópticas a temperaturas elevadas del orden de los 1.500°C , ver [57,58,59], en la construcción de nuevos dispositivos semiconductores y en ventanillas de cavidades con plasma.

3.1.4 Características específicas del MgO utilizado.

Hemos utilizado a lo largo de este trabajo monocristales de MgO suministrados por Spicer and Co. con una pureza del 99,9%. Los monocristales a partir de los cuales se han obtenido las muestras empleadas en las distintas experiencias -- realizadas en este trabajo, se recibieron en forma de un bloque prismático con caras rectangulares {100} y con unas dimensiones de aproximadamente $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$.

La casa suministradora nos ha dado información sobre el tipo y posible concentración de impurezas que se pueden encontrar en los monocristales de 99,9% y que resumimos en la siguiente tabla:

Elemento:	Fe	Ca	Al	Cr	Si
P P m:	100	70	30	30	5

3.2 DEFORMACION PLASTICA DEL GaP y MgO.

Para estudiar la influencia que los defectos cristalinos tienen en las distintas propiedades físicas de los sólidos, -- se suelen emplear con frecuencia técnicas encaminadas a pro-

ducir nuevos defectos.

Una de estas técnicas es la deformación plástica, que - hemos empleado en sus variantes de compresión uniaxial e in dentación. La primera de ellas se ha realizado en muestras policristalinas de GaP y MgO, mientras que la segunda sólo se ha llevado a cabo en los monocristales de MgO.

3.2.1 Preparación de muestras.

Basándonos en la geometría cilíndrica del montaje experimental (que se describe en 3.2.2) y en la posibilidad de obtener posteriormente a la deformación plástica muestras con dimensiones apropiadas para la observación en el microscópio electrónico de transmisión (M.E.T.), hemos llegado a la conclusión de que la forma más conveniente para la deformación plástica en compresión del GaP policristalino, sería la de - cilindros de ~ 15 mm. de longitud y $\sim 3,5$ mm. de diámetro. Para obtener estas muestras, cortamos primero con una sierra - de diamante la barra inicial descrita en 3.1.4, obteniendo un lingote de ~ 15 mm. de grueso por ~ 15 mm. de diámetro. Las muestras cilíndricas se extraen del lingote mediante una cortadora de chispas marca Servomet de Metals Research, utilizando como elementos de corte tubos de acero de 3,8 mm. de - diámetro exterior y 3,7 mm. de diámetro interior, con lo que aparte de no introducir tensiones ni deformaciones (caracteristica principal de esta máquina) se consigue que la pérdida de material sea mínima.

El proceso de preparación de muestras de MgO para deformar plásticamente, es más sencillo que el descrito para el - GaP. Se siguió el mismo criterio para obtener el tamaño más apropiado, ya que en cuanto a la forma, las muestras conservan las del paralelepípedo del que se extraen por exfolia--

ción, resultando con unas dimensiones finales entre $\sim 10 \times 4 \times 4$ mm³ y $4 \times 2 \times 2$ mm³.

3.2.2 Deformación por compresión.

Los ensayos para deformar plásticamente en compresión, - tanto el fosfuro de galio como el óxido de magnesio, se llevaron a cabo en un tensiómetro Hounsfield en el que la fuerza ejercida sobre la muestra se mide por la flecha de unas - planchas calibradas que se curvan bajo la acción de la misma. Una escala graduada provista de un índice de mercurio, facilita la lectura del valor de la fuerza aplicada, que resulta ser proporcional a la flecha anterior.

Un motor eléctrico proporciona por medio de unas poleas la energía necesaria para deformar las muestras. La deformación y la fuerza empleada en ella, se transmite a un registro gráfico Hewlett-Packard a través de dos transductores - que dan una señal proporcional a la deformación y a la fuerza empleada respectivamente, obteniendo de este modo una gráfica (σ - ϵ) de la que podemos obtener la deformación sufrida por la muestra.

Para deformar el fosfuro de galio, hemos tenido que introducir algunas modificaciones en el tensiómetro, estas modificaciones son: por una parte acoplar un horno, construido por nosotros, con objeto de poder deformar en compresión a altas temperaturas $\sim 900^\circ\text{C}$, ya que el movimiento de las dislocaciones "schuffle" y deslizantes, posibles responsables de la deformación plástica, sólo se consigue a costa de que se rompan determinados enlaces, para lo cual es necesario un estado de vibración de la red, que únicamente ocurre por encima de los 700°C ; por otra parte, se ha encerrado la zona del -- tensiómetro en que se produce la deformación de la muestra,

mediante unos cilindros, de manera que se pueda trabajar ba
jo una atmósfera controlada, que en nuestro caso ha sido de
gas argón y que evita la posible oxidación de la muestra.

La temperatura de los cilindros policristalinos se midió
con un termopar de cromel-alumel colocado dentro del recinto
y lo más próximo posible de la muestra, ejerciendo el control
de la temperatura por medio de un potenciómetro; antes de em
pezar cada proceso de deformación, se dejaba transcurrir un
tiempo prudencial (v1 hora) con el fin de que se estabiliza-
ra la temperatura.

En el caso del óxido de magnesio, la deformación plástica
puede producirse a temperatura ambiente, lo que supone una --
considerable simplificación respecto al dispositivo experimen-
tal empleado en la deformación plástica de fosfuro de galio.

3.2.3 Deformación por indentación.

Todas nuestras experiencias de indentación se han reali-
zado con un microdurómetro acoplado a un microscópio Zeiss -
modelo Universal, en el que es posible actuar con cargas com
prendidas entre los 5 y los 200 pondios. El indentor es del
tipo Vickers, consistente en una punta de diamante con la --
forma de una pirámide de cuatro caras y un ángulo de 136°.

Cuando la superficie de la muestra se ve sometida a la -
acción de un indentador, ésta se deforma elásticamente en una
primera etapa, para en una segunda hacerlo plásticamente, con
lo que al retirar la punta de diamante, la parte correspondien-
te a la deformación elástica desaparece, quedando una huella
que es el resultado de una deformación permanente caracteri-
zada por un estado de tensión complejo que se asocia normal-
mente al de una compresión volumétrica.

Durante estos ensayos hemos tomado las precauciones necesarias para que la indentación obtenida no fuera afectada por vibraciones u otros factores. Así, antes de aplicar la carga, hemos escogido aquellas muestras que tenían las superficies más lisas (con pocos escalones de exfoliación), - para a continuación fijarlas con pintura de plata a la platina metalográfica lo más horizontalmente posible.

La influencia de las vibraciones en los ensayos de micro dureza es bien conocida [60], por tal motivo ubicamos nuestro microscopio en un sótano y sobre una mesa de hormigón, - este lugar nos ha ofrecido ciertas garantías de que el sistema de vibraciones permanentes fuera despreciable.

Las cargas que hemos utilizado sobre las muestras de óxido de magnesio, han variado desde los 10 hasta los 170 pondios, todas ellas aplicadas durante un tiempo de ~30 seg.

3.3 IRRADIACION DE MgO CON ELECTRONES DE ALTA ENERGIA.

La irradiación de monocristales de óxido de magnesio de 99,9% de pureza, se ha llevado a cabo en un acelerador Van - der Graaff de la J.E.N.

Las muestras se colocaron con una máscara de tántalo, dejando libre una zona circular de 5 mm. de diámetro, con la finalidad de distinguir con posterioridad a la irradiación - entre la zona no irradiada y la irradiada y observar el daño y su influencia sobre la catodoluminiscencia. La energía del haz fué de 1,8 MeV y las dosis para las distintas muestras, - sometidas al haz desfocalizado, fueron:

	M1	M2	M3	M4
$i_h(\mu A)$	2	2	20	20
t(min)	10	1	10	1

3.4 ATAQUE QUIMICO SELECTIVO.

El ataque químico selectivo o preferencial, es una técnica frecuentemente utilizada para estudiar las dislocaciones de los sólidos cristalinos [61,62,63,64] a pesar de que (hablando en términos generales) no se conozcan bien los mecanismos básicos implicados, sin embargo se suelen interpretar los cambios morfológicos de las pequeñas oquedades denominadas pocitos de ataque mediante razonamientos basados en la variación de la velocidad de ataque con la orientación del cristal.

En el transcurso de este trabajo, hemos usado esta técnica como un método eficaz de revelar conjuntos de dislocaciones, como fronteras y subfronteras de grano, bandas de deslizamiento, etc....

Uno de los inconvenientes más graves con que se tropieza el investigador en el momento de aplicar esta técnica, es encontrar el reactivo que proporcione el ataque selectivo deseado. Para el caso de los cristales de MgO con caras $\{100\}$ existe un gran número de soluciones acuosas de distintos ácidos, cuyos efectos (orientación y morfología de los pocitos) han sido estudiados anteriormente a este trabajo [63,65,66,67,68]. Después de algunos ensayos realizados con distintas soluciones, a distintas temperaturas en las que se sumergía el cristal durante intervalos de tiempo comprendidos entre 1 min. a 30 min., nos decidimos a emplear una solución con 1 parte de SO_4H_2 y 7 de H_2O durante unos seis minutos a la temperatura -

a que se pone la solución, $\sim 60^{\circ}\text{C}$, puesto que como es sabido el SO_4H_2 al reaccionar con el agua desprende calor (reacción exotérmica); los resultados que se obtienen son satisfactorios.

La puesta a punto de esta técnica en las muestras policristalinas de GaP, resulta más difícil de llevar a cabo que en el caso anterior, debido por una parte a que los atacantes normalmente utilizados para limpiar sin dañar las superficies de GaP (disoluciones de cloro y bromo en metanol [64,69,70]) son generalmente demasiado rápidos para emplearlos en ataques selectivos y por otra parte, a que hasta el momento (que nosotros conozcamos) no exista un reactivo capaz de revelar los defectos sobre superficies orientadas en cualquier plano cristalográfico, así por ejemplo, no se conoce ningún atacante -- que revele las dislocaciones en superficies {110}.

Para atacar las caras Ga {111} se conocen varios reactivos de efectos similares, ensayándose el agua regia ($\text{NO}_3\text{H} : \text{ClH}, 1:3$ vol) caliente [71] una solución acuosa de KOH (120 gr/l) y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (80 gr/l) calentada hasta el punto de ebullición [69] y una serie de soluciones compuestas por SO_4H_2 conc. H_2O_2 (30%) y FH (30%) en las proporciones 3:2:2, 1:4:1 y 1:1:2 propuestas por F. Kuhn-Kuhnenfeld [72] que abarca -- también las superficies con dirección {100} o que estén ligeramente giradas respecto a ésta. Para el pulido de las caras P {111} T. Iizuka [64] ha empleado los reactivos conocidos -- como AB y RC (del primero se puede encontrar una revisión en [73]); sus composiciones respectivas son 10 ml. H_2O , 40 mg. NO_3Ag 5 gr. CrO_3 , 8 ml. FH, empleándolo a una temperatura de unos 75°C durante unos 50 min. y 18 ml H_2O , 10 mg. NO_3Ag , 6 ml FH, empleándolo a una temperatura de unos 60°C durante -- unos 3 min.

3.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

La microscopía electrónica de transmisión es en la actualidad una de las más potentes herramientas con que se cuenta para estudiar y observar (directamente) los defectos e imperfecciones de los sólidos cristalinos, de ahí que sea una de las más utilizadas. Debido a la diversidad de aspectos que presentan sus aplicaciones y a la gran variedad de excelentes trabajos sobre el tema, (ver, por ejemplo, [74,75,76]) - nos hemos limitado a exponer brevemente cada una de las técnicas que se han utilizado dentro de este campo.

3.5.1 Preparación de muestras.

El hecho de que el haz de electrones de 100 KeV no posea energía suficiente mas que para atravesar pequeños espesores de materia ($\sim 2000 \text{ \AA}$) hace que sea necesario obtener muestras suficientemente delgadas para poder realizar la observación en el microscopio electrónico. Por tal motivo, se suelen utilizar diversas técnicas encaminadas a conseguir un orificio en la parte central de la muestra, de manera que la región - alrededor del mismo aumente paulatinamente de grosor; entre estas técnicas se encuentra el pulido químico, que es la que hemos utilizado.

Una vez obtenidos los discos de 3 mm. de diámetro y aproximadamente 2 mm. de espesor, (ver esquema III-5) se procedió a un pulido mecánico de las muestras con papel de SiC de 600, hasta que el espesor de las mismas llegó a ser de aproximadamente 0,8 mm. Las muestras así obtenidas se introdujeron en una pieza de teflón, con unos orificios de 1 mm. de diámetro (Fig. III.6) con el fin de conseguir un adelgazamiento preferente de la zona central (Fig. III.7). El conjunto - formado por la pieza de teflón y la muestra, se sumergió en

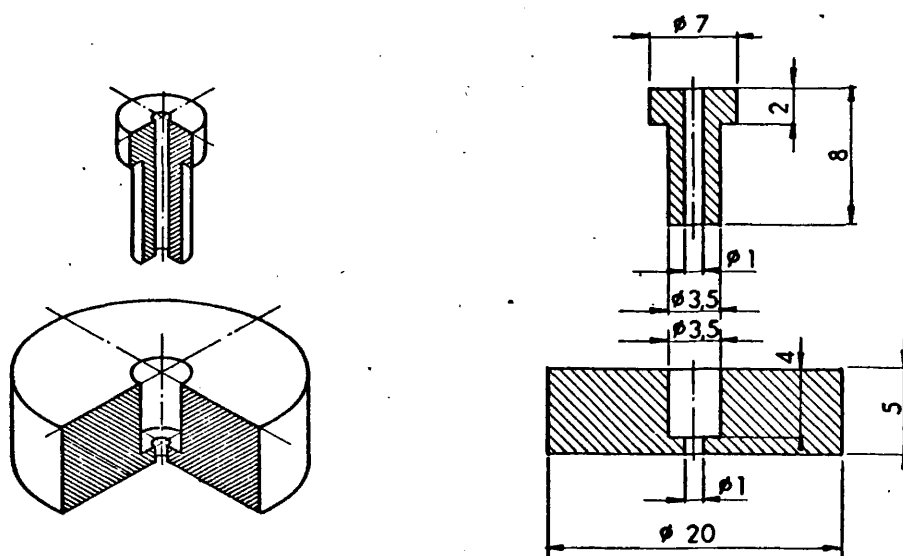


Fig. III.6 Esquema de la muestra de teflón empleada en el proceso de adelgazamiento de las muestras de GaP, durante la fase de pulido químico con agua regia.

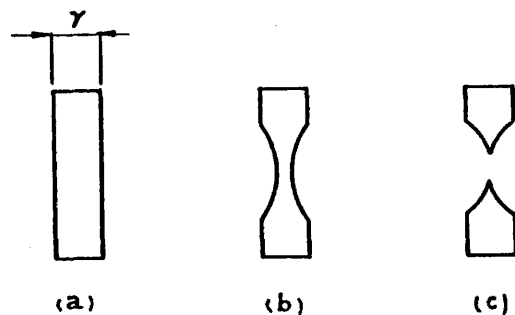
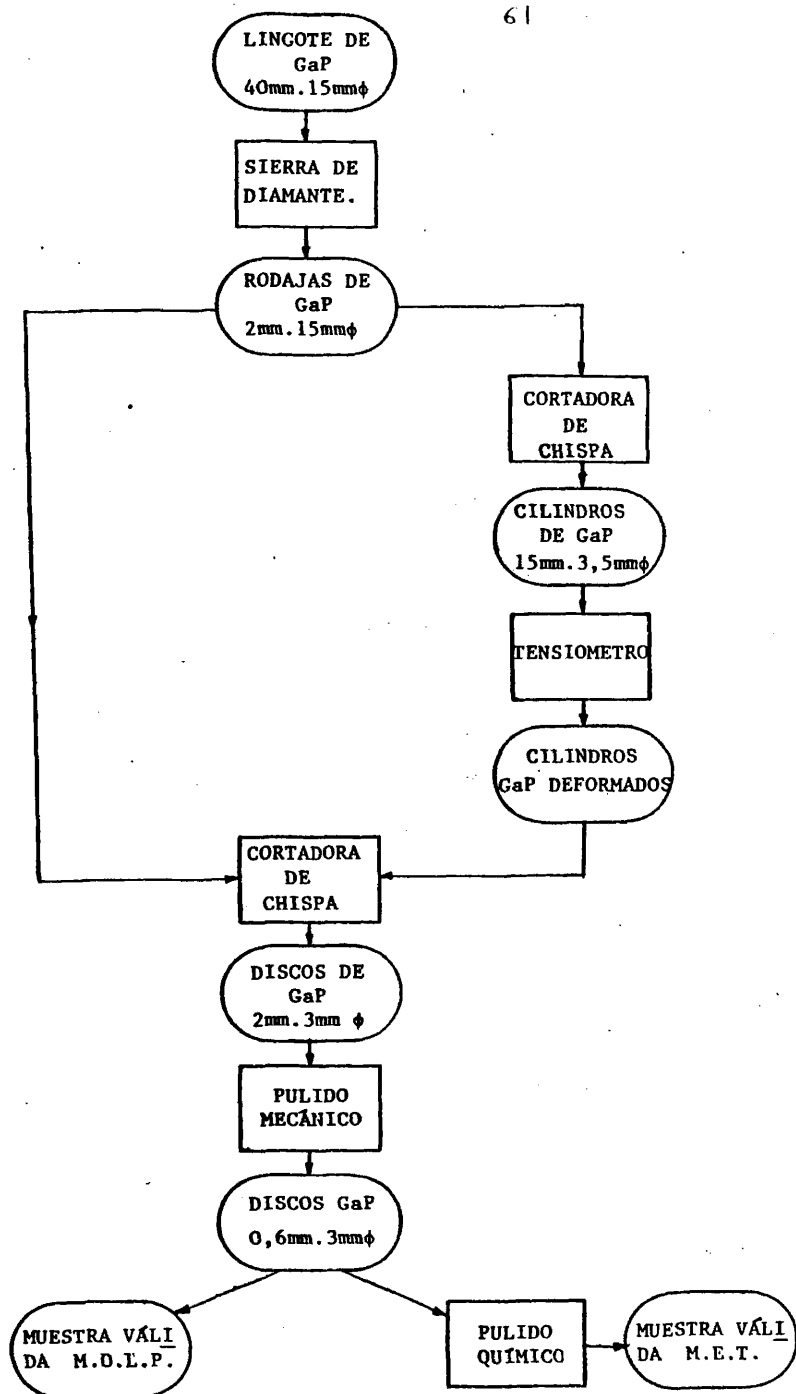


Fig. III.7 Perfiles sucesivos del adelgazamiento de una muestra.
a) Muestra original.
b) Rebajada por ambas caras.
c) Orificio central y estado final.



agua regia ($\text{NO}_3\text{H}:\text{ClH}$, 1:3 en volumen) hirviendo, hasta que -- el espesor en la parte central, medido con un microscopio -- óptico, estuvo comprendido entre las 50 a 100 μm . Previamente la muestra en cuestión se había limpiado con Metanol y -- Acetona respectivamente. La velocidad de pulido del agua regia hirviendo oscila entre 0,1 y 1 $\mu\text{m s}^{-1}$, influyendo notablemente la orientación del o de los granos que constituyen la muestra.

Con el propósito de controlar con mayor eficacia la última etapa del proceso de pulido químico, hemos sustituido el agua regia en ebullición por agua regia a temperatura ambiente, que tiene una velocidad de pulido de al menos un orden -- de magnitud inferior.

Hemos obtenido una buena visualización del proceso de pulido iluminando la muestra con un potente haz luminoso procedente de un proyector y formando, con la ayuda de un sistema óptico, una imagen ampliada de ésta ($\sim 70\times$). En el instante -- en que se observa la aparición de un orificio, caracterizado por una mancha brillante en la imagen, se saca rápidamente -- la muestra y se lava cuidadosamente, primero con Metanol y -- después con acetona, para terminar secándola con un chorro -- de aire caliente. La rapidez con que se actúe desde el ins--tante en que se produce el orificio hasta el momento en que se para el proceso de pulido, (lavado) es vital para obtener muestras con grandes zonas transparentes a los electrones -- que forman parte del haz del microscopio.

3.5.2 Técnicas de observación empleadas en el M.E.T.

Para la observación de muestras policristalinas de fosfu ro de galio por microscopía electrónica de transmisión, se -- han utilizado las técnicas de campo claro y haz débil, ambas bien conocidas [77].

Todas nuestras observaciones de microscopía electrónica en transmisión, se han llevado a cabo en un microscopio JEOL 100 U, operando a 100 KeV, equipado con un portamuestras de inclinación-rotación así como de un sistema de deflexión del haz electrónico, que permite trabajar en campo oscuro y especialmente con la técnica del haz débil en un canal independiente del utilizado en campo claro.

3.6 MICROSCOPIA OPTICA CON LUZ POLARIZADA.

La microscopía con luz polarizada es una técnica (no destructiva) que se usa para revelar y estudiar la birrefringencia de los cuerpos.

En aquellos cuerpos que ordinariamente son isótropos y - que por efecto de una deformación, un campo eléctrico o un campo magnético se presenta el fenómeno birrefringente, es posible encontrar una relación entre el campo de deformación (eléctrico o magnético), la orientación y la birrefringencia. En general, puesto que la birrefringencia de un medio está relacionada con la anisotropía de su estructura, la información que se obtenga a través de la microscopía con luz polarizada podrá utilizarse para deducir la anisotropía de ciertas propiedades físicas de él. En nuestro caso, las imágenes obtenidas son debidas a los campos de tensiones producidos por deformaciones de la estructura del cristal.

Se han observado con esta técnica policristales de GaP - deformado y sin deformar, así como monocristales de MgO (99,9%) indentados. Las muestras de GaP utilizadas en estas observaciones, son pequeños discos de 3 mm. de diámetro y con un espesor comprendido entre las 300 y 500 μm ; para obtener una buena información por medio de la microscopía de transmisión con luz polarizada, es necesario eliminar toda posible fuen-

te espúrea de contraste en la imagen, lo que se consigue si las muestras están perfectamente pulidas por ambas caras. Para conseguir muestras con estas características, comenzamos puliendo discos de 1 mm. de espesor con pastas de diamante -- de tamaños de grano fino y posteriormente parte de estas -- muestras se pulieron químicamente con una disolución de Metanol saturada con cloro durante períodos de 30 a 90 seg., lavándose a continuación con Metanol, acetona y secándolas con una corriente de aire caliente. Este pulido químico se muestra más efectivo en las caras $P(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ que en $Ga(111)$, no obstante pueden observarse las superficies en el microscopio óptico completamente lisas y sin arañazos. El que se haya dejado algunas muestras sin pulir químicamente ha tenido por objeto poner de manifiesto la influencia de los arañazos e imperfecciones de pulido en la birrefringencia y en la CL. Las muestras de MgO (99,9%) indentadas (ver 3.3.3) se observaron directamente sin ningún tratamiento posterior.

En todas las observaciones que se han realizado con esta técnica, se ha utilizado un microscopio modelo "Universal" -- de la Casa Zeiss, dotado con el equipo necesario para trabajar con luz polarizada. Se ha empleado el método de iluminación ortoscópica de Köhler (con luz transmitida) con polarizadores cruzados, que da un mayor contraste de las imágenes microscópicas ya que se eliminan los reflejos procedentes de las monturas de las lentes y de las paredes internas del microscopio [78,79].

3.7 MICROANÁLISIS DE RAYOS X.

Los primeros resultados de las investigaciones de Moseley en 1.913 sobre los espectros característicos de rayos X, conocidos hoy como ley de Moseley, dieron paso a nuevas técnicas de análisis espectroquímico que han ido evolucionando --

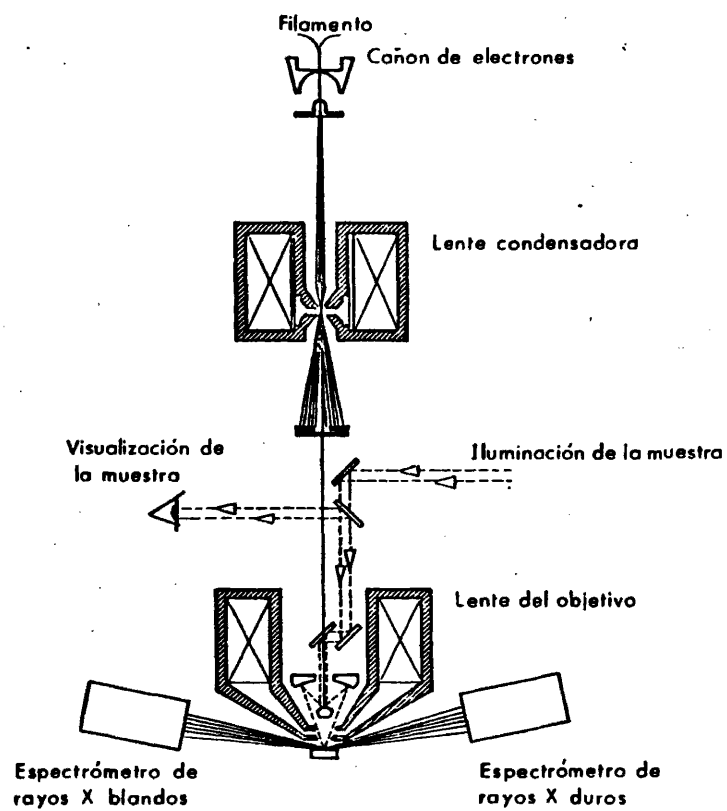


Fig. III.8 Esquema del microscopio óptico acoplado a una -
microsonda. Detalles del cañón columna y siste-
mas de detección.

hasta llegar a las actuales microsondas de barrido, en las que se consigue la excitación localizada de un área pequeña de la superficie de la muestra, mediante un haz de electrones focalizado y modulado de manera que barra dicha área; - obteniéndose una resolución del orden de $1\text{ }\mu\text{m}$ [80,81,82].

Hemos efectuado microanálisis de rayos X en muestras de GaP policristalino y en monocristales de MgO, eligiendo aquellas zonas que desde el punto de vista catodoluminiscente de este trabajo ofrecían mayor interés, este es el caso de las fronteras (y subfronteras, caso del MgO), sus proximidades - ($5\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\mu\text{m}$, $20\text{ }\mu\text{m}$), bandas de deslizamiento y en general - aquellas zonas en que se observaba una emisión preferente de luz. Para focalizar las zonas en las que se quiere realizar los microanálisis, el M.E.B. JEOL JSM-50A cuenta con un microscopio óptico dotado de un objetivo especial (Fig. II.8), acoplado a la columna del M.E.B., que permite la visualización de las zonas, bien por su topografía en forma de picitos, debido al ataque químico a que previamente se ha sometido la muestra o bien, por su emisión catodoluminiscente, aunque este último procedimiento resulta un tanto penoso en -- aquellas zonas de baja emisión.

3.8 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO, MODO CATODOLUMINISCENTE.

La utilización de la microscopía electrónica de barrido en su modo catodoluminiscente, como una técnica rápida no - destructiva y con un alto poder de resolución, dependerá evidentemente tanto de las condiciones de observación como de - las propiedades del material a estudiar.

Puesto que con anterioridad se han estudiado y descrito brevemente tanto las propiedades físicas implicadas en los

procesos catodoluminiscentes como los fundamentos básicos de esta técnica, dedicaremos este apartado a las condiciones experimentales de observación.

A lo largo de este trabajo se han utilizado para el estudio de la catodoluminiscencia del GaP policristalino y de los monocristales de MgO, un M.E.B. Cambridge Stereoscan S4-10 y un JEOL JSM-50A; el primero permite trabajar con potenciales aceleradores en un intervalo continuo, que va desde 1 KeV hasta los 30 KeV, mientras que en el segundo es factible alcanzar los 50 KeV, aunque en ningún caso hemos sobrepasado los 30 KeV.

En la Fig. III.9 hemos representado esquemáticamente la disposición del sistema de detección de la catodoluminiscencia en el S4-10. Como se puede apreciar, el sistema cuenta

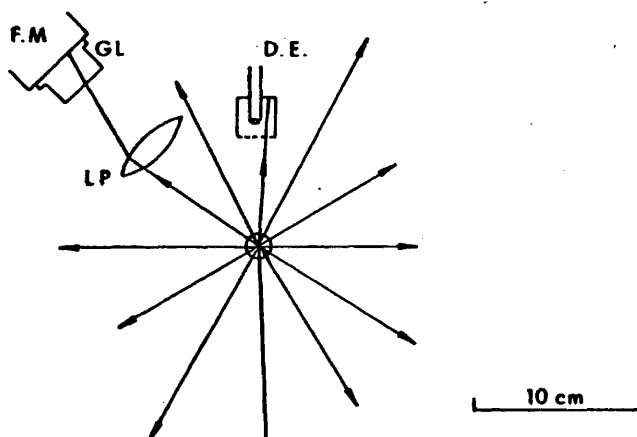


Fig. III.9 Esquema del sistema óptico, visto en la dirección en que inciden los electrones. En donde se ha designado M a la muestra, LP a la lente de plástico, GL a la guía de luz, FM al fotomultiplicador y DE al detector de electrones.

con una lente de material plástico no catodoluminiscente, en cargada de focalizar la emisión luminosa sobre una guía de luz, del mismo material, cuya misión, aparte de servir como pieza de acople, es la de conducir la radiación luminosa -- hacia la ventana del fotomultiplicador, un EMI (9634 QR) S20, que se encarga de transformar la señal luminosa en una señal eléctrica, cuya intensidad es proporcional a la primera.

3.8.1 Condiciones de observación.

El hecho de comparar dos observaciones de un mismo fenómeno, en particular observaciones de catodoluminiscencia en un determinado material, lleva consigo establecer por un lado un criterio de equivalencia previo entre muestras del material y por otro, que las condiciones en que opere el dispositivo, sean las mismas.

El criterio de equivalencia que hemos seguido en este estudio, ha sido considerar que dos muestras obtenidas de un mismo bloque y con superficies análogamente tratadas (pulido, limpieza, etc...) son equivalentes. La preparación de muestras de GaP y MgO para su posterior observación en el M.E.B. se ha realizado de manera similar a la descrita en el apartado 3.5 (microscopía óptica con luz polarizada), salvo en las muestras de MgO, en las que se ha añadido una etapa final -- consistente en recubrirlas mediante evaporación en vacío de una película de carbón amorfo, cuya finalidad es la de anular los efectos de acumulación de carga eléctrica en la superficie.

La insuficiencia de datos concernientes a determinados parámetros del haz y su dependencia en las condiciones óptimas de observación de los cristales de GaP y MgO en el modo catodoluminiscente, nos ha llevado a analizarlos.

Se pueden considerar dos parámetros fundamentales a la hora de caracterizar el haz, que son: El potencial acelerador y la intensidad de corriente eléctrica, esta última a su vez está relacionada con el diámetro del haz en la superficie de la muestra d , con la divergencia α y con el brillo de la fuente de electrones B , por medio de la ecuación:

$$i_h = d^2 \alpha^2 B \quad (3.1)$$

Cuando aumenta la intensidad del haz sobre la muestra, aumenta la intensidad de catodoluminiscencia, como ya se vió en 2.5.1, por lo que en general interesa trabajar con una corriente más alta que en el modo emisorio, lo cual supone que d , α , y B , tomen los mayores valores posibles. A este respecto, digamos que el brillo B , queda fijado de antemano por la elección del tipo de fuente de electrones que se utilice. En nuestro caso, la mayoría de las observaciones se han realizado con filamentos de LaB_6 que poseen un mayor brillo que los filamentos convencionales de W (para más detalle pueden consultarse [83,84,85,86]). Por otra parte, tanto la divergencia α como el diámetro del haz sobre la superficie de la muestra d , están a su vez relacionados con el diámetro de la abertura final y con la distancia de trabajo.

Según nuestras observaciones, la catodoluminiscencia de los cristales de GaP , requiere para una emisión óptima, que dé lugar a buenas imágenes (*) en el M.E.B., corrientes del haz de $10^{-7} A$ a $10^{-6} A$, para potenciales aceleradores compren-

(*) Suponiendo que el número de fotones que dan lugar a una señal S es \bar{n} , podemos suponer que el ruido, R , viene dado por $\bar{n}^{1/2}$, por lo que $S/R = \bar{n}^{1/2}$. Hablando entonces de buenas imágenes cuando la relación entre la mínima variación de la señal perceptible dS y ésta, es mayor que cinco veces $1/R$, esto es: $dS/S > 5/R$.

didos entre los 17 KeV y los 30 KeV. Para ello, elegimos una abertura final de 200 μm de diámetro y una distancia de trabajo pequeña de 7 mm a 12 mm (con objeto de que la divergencia tome valores altos $8 \cdot 10^{-3}$ rad a $1,5 \cdot 10^{-2}$ rad) con lo que se obtiene, según los datos dados por la Casa Cambridge, un diámetro final del haz menor que 350 Å, suficientes para la resolución que se pretende tener, del orden de 1 μm .

El hecho de que el rendimiento de la emisión catodoluminiscente en los cristales de MgO sea mayor que en los cristales de GaP, permite trabajar con aberturas finales menores - que las utilizadas en los cristales de GaP, ya que se pueden realizar observaciones óptimas de la catodoluminiscencia con corrientes del haz comprendidas entre 10^{-9} A y 10^{-8} A. Siguiendo con los mismos criterios ya expresados, elegimos una abertura final de 140 μm de diámetro y unas distancias de trabajo comprendidas entre 7 mm y 20 mm, eligiendo las mayores para aquellos casos en que nos ha interesado una mayor profundidad de campo (caso de las indentaciones), bajo estas condiciones se obtiene una disminución de al menos 50 Å en las dimensiones del haz que incide sobre la muestra; evidentemente esto es posible, sólo en aquellas zonas del cristal que tienen un mayor rendimiento en la emisión de luz.

Respecto a los parámetros de barrido, digamos brevemente, que para obtener buenos registros, las relaciones óptimas entre los tiempos de barrido de una línea y del cuadrado, deben estar en la proporción de 1/1000.

3.8.2 Registro en color de la catodoluminiscencia.

Para analizar el espectro de la emisión catodoluminiscente, se suele, por lo general, recurrir a la utilización de monocromadores y de filtros ópticos intercalados entre la --

muestra y el fotomultiplicador [87,88]. No obstante, resulta de gran interés visualizar directamente la distribución espectral de la emisión catodoluminiscente en la muestra. Tal es así, que a este respecto existe una línea de investigación encaminada a poner a punto un M.E.B. que proporcione imágenes en color [89].

En nuestro caso, hemos empleado el método de observación directa a través del microscopio óptico acoplado al M.E.B. - JEOL JMS-50A (Fig. III.8) que permite visualizar la emisión de una determinada zona, al mismo tiempo que se la excita -- con el haz de electrones. Con el fin de acoplar una cámara - fotográfica con la que poder registrar dicha emisión, se hicieron pequeñas modificaciones en el microscopio óptico. La cámara se cargó con una película Kodak Ektachrome 400 para diapositivas en color, calibrando previamente el tiempo de exposición con una película en blanco y negro de la misma sensibilidad (400 ASA)..

La excitación de las muestras de MgO indentadas, se llevó a cabo con haces de electrones acelerados por potenciales de 20 KeV, 25 KeV y con intensidades de corriente de $2 \cdot 10^{-7}$ A y $2 \cdot 10^{-6}$ A respectivamente. Para las muestras de GaP se utilizaron potenciales aceleradores de 30 KeV y una corriente del haz de $2 \cdot 10^{-6}$ A. Tanto en un caso como en otro, se trabajó -- sin abertura final.

Con estas condiciones experimentales, los tiempos de exposición fueron de 700 seg. y 1.200 seg. en muestras de MgO y de 1.000 a 2.000 seg. en muestras de GaP. Todas las imágenes registradas en la película diapositiva se obtuvieron con 50 X.

CAPITULO 4

CALCULO DE LA DISIPACION DE LA ENERGIA
EN CRISTALES DE GaP y MgO

4.1 INTRODUCCION.

Este capítulo lo dedicamos íntegramente al cálculo de la disipación de la energía con la profundidad de penetración de los electrones en los cristales de GaP y MgO, puesto que como ya indicamos en el capítulo 2, apartados 2.3.2 y 2.3.5, existe una íntima relación entre el fenómeno catodoluminiscente y la pérdida de energía en el sólido, lo que supone -- que sea importante para poder interpretar correctamente las imágenes catodoluminiscentes obtenidas en el M.E.B. (objeto, en parte, de los capítulos siguientes), tener un buen conocimiento de los valores implicados a este respecto.

Los diversos modelos que intentan explicar el comportamiento que siguen los electrones al penetrar en el sólido, -- suponen por lo general, que los electrones del haz al incidir sobre el sólido se dispersan, bien por interacciones elásticas de éstos con los núcleos de los átomos del material que dan lugar a la emisión de los electrones primarios reflejados, o bien, por interacciones inelásticas con los electrones de los átomos del sólido, produciendo una emisión de electrones secundarios y una generación de pares electrón-hueco, cuya recombinación radiativa forma parte del proceso que da lugar a la emisión catodoluminiscente (ver capítulo 2, apartado 2.2).

En un modelo macroscópico de esta clase, se pueden asociar las trayectorias que describen los electrones en el in-

terior del sólido a un conjunto de líneas quebradas formadas por segmentos rectilíneos, en la que cada uno de ellos corresponde a la trayectoria que describe un electrón entre choque y choque, pudiéndose por tanto calcular la energía perdida mediante la expresión de Bohr-Bethe (ec. 2.14) a lo largo de una trayectoria en Zig-Zag. Es posible por consiguiente, obtener un valor de la energía perdida para una determinada -- profundidad de la muestra, mediante una suma estadística, correspondiente a la pérdida de energía de un número suficientemente grande de estas trayectorias. A este tipo de métodos estadísticos pertenece el método Monte Carlo, empleado por Bishop y Reimer [90,91] para calcular la pérdida de energía con la profundidad de penetración en un sólido. Digamos a este respecto, que también hay un gran número de trabajos que utilizan aproximaciones analíticas en las que se han empleado distribuciones Gaussianas [29,35], exponenciales [28] y polinómicas [23].

Desde el punto de vista experimental, existe un buen número de trabajos que utilizan la luminiscencia producida por la ionización de un haz electrónico para medir su dispersión, así por ejemplo Gruen [26] ha medido la distribución de la luminiscencia con la profundidad en aire sometido a presiones -- próximas a las atmosféricas, Cohn y Caledonia [92] extienden esta técnica a las medidas de la distribución lateral de ionización.

Otros tipos de técnicas son las empleadas por Shimizu y col. [93] y Everhardt y Hoff [23], la primera se basa en la dependencia del aumento de la velocidad de ataque de un haz de electrones en un material resistente, tal como el polimetilmetacrilato (P.M.M.) y la segunda en la generación y transporte de portadores en una capa de SiO_2 de un condensador retal-óxido-semiconductor (M.O.S.) de $\text{Al-SiO}_2\text{-Si}$.

4.2 CALCULO DE LA DISIPACION DE ENERGIA EN GaP y MgO.- PROCEDIMIENTO y RESULTADOS NUMERICOS.

Consideremos un electrón con energía E_0 , que incide normalmente sobre la superficie de un sólido con densidad ρ , en un punto que tomaremos como origen de coordenadas ($r=z=0$) y supongamos que toda su energía se disipa en el sólido de manera que la distribución de dicha pérdida energética pueda venir dada por $D(z,r)$, cuyo significado físico es el de la energía disipada en un elemento de volumen dV . Por tanto, la energía total disipada por el electrón en el sólido será:

$$\begin{aligned} E_0 &= \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} D(r,z) r dr dz d\phi \\ &= \int_0^\infty \{ 2\pi \int_0^\infty D(r,z) r dr \} dz \\ &= \int_0^\infty t(z) dz \end{aligned} \quad (4.1)$$

En donde $t(z)$ representa la energía disipada a una profundidad z , medida desde la superficie. Para obtener valores numéricos de la función, emplearemos una aproximación analítica, basada en los resultados obtenidos por Everhardt y Koff [23], para construir la función de Gruen $\lambda(y)$ que no es más que una normalización de la función $t(z)$ respecto a la energía disipada y respecto a la profundidad másica de Gruen, esto es:

$$\frac{d(E/E_0)}{d(z/R_G)} = \frac{R_G}{E_0} t(z) = \lambda(y) \quad (4.2)$$

La aproximación analítica obtenida por [23] con el método de los mínimos cuadrados es:

$$\lambda(y) = 0,60 + 6,21 y - 12,40 y^2 + 5,69 y^3 \quad (4.3)$$

para

$$0 < y \leq 1,1$$

en donde $y = \frac{z}{R_G}$ y ρR_G es la profundidad másica de penetración de Gruen [26] dada por:

$$R_G = \frac{\beta}{\rho} E_o^{1,75} \quad (4.4)$$

en la que:

$$\beta = (4,28 \pm 0,28) 10^{-6} \text{ gr. cm}^{-2}$$

ρ es la densidad del material en gr cm^{-2} y E_o es la energía del electrón incidente puesta en KeV.

La profundidad másica, así elegida, está de acuerdo con la formulación dada en el capítulo 2, apartado 2.3.2, ya que se encuentra que $\rho \ln(E/J)/E$ (donde $J = 256$ eV para el GaP y 136 eV para el MgO) es proporcional a $\rho E^{-3/4}$ para un intervalo de energías comprendido entre 2 KeV y 50 KeV [94,95], esto es:

$$R_G = \int_{E_o}^0 \frac{dE}{-\frac{dE}{dS}} \sim \int_0^{E_o} \frac{dE}{\rho E^{-3/4}} \sim \frac{1}{\rho} E_o^{1,75}$$

Teniendo en cuenta la relación (4.2) y (4.3) se han obtenido valores numéricos de $t(z)$, que nos han permitido dibujar las gráficas de las Fig. IV.1 y Fig. IV.2.

El cálculo de estos valores se ha realizado por ordenador, mediante un programa Cobol ANS (ver págs. 79 y 80) que ha proporcionado las tablas IV.1, IV.2..., IV.10, las cinco primeras se refieren al GaP, mientras que las otras cinco restantes se refieren al MgO. Cada tabla está formada por cinco columnas, la primera de las cuales representa la energía del electrón incidente E_o en KeV, la segunda, el valor de la profundidad de penetración másica de Gruen R_G en μm (obtenida por la ec. (4.4)), la tercera, indica las distin-

tas profundidades z en μm para las que se calcula la función $t(z)$, cuyos valores numéricos se escriben en una cuarta columna, y finalmente, en la quinta columna, con el nombre de AREA, se especifican las energías disipadas a una profundidad comprendida entre z_i y z_{i-1} , calculadas mediante la expresión:

$$\frac{1}{2} \{t(z_i) + t(z_{i-1})\} (z_i - z_{i-1})$$

al final de dicha columna, se da el valor de la energía total disipada en KeV, obtenida por:

$$\sum_{i=1}^{24} \frac{1}{2} \{t(z_i) + t(z_{i-1})\} (z_i - z_{i-1}) = A_{\text{tot}}$$

que coincide prácticamente con E_0 , puesto que en el caso de mayor dispersión (tabla IV.10) $E_0 - A_{\text{tot}} = 0,12 \text{ KeV}$.

Los resultados así calculados, están de acuerdo con los obtenidos en materiales similares [28,96].

Para obtener valores numéricos de la distribución $D(r,z)$, hemos considerado los valores experimentales obtenidos por Cohn y Caledonia [92] de la función normalizada $D_N(\frac{r}{R_G}, \frac{z}{R_G})$, que verifica:

$$\int_0^\infty \frac{dz}{R_G} \int_0^{L_0(z)/R_G} D_N(\frac{r}{R_G}, \frac{z}{R_G}) 2\pi \frac{r}{R_G} \frac{dr}{R_G} = 1 \quad (4.5)$$

Además, se ha supuesto que para un valor particular de z ($z = z^{\text{te}}$) la distribución de la densidad de energía de una rodaja de espesor dz , se puede expresar por una gaussiana, esto es:

$$D(r, z)|_{z=c^{te}} = D_0(z) e^{-\frac{r^2}{L_0^2(z)}} \quad (4.6)$$

$$D(r, z)|_{z=0} = \begin{cases} D(0,0) & \text{si } r \leq \text{diámetro del haz sobre la superficie.} \\ 0 & \text{si } r > \text{diámetro del haz sobre la superficie.} \end{cases}$$

en donde tanto la altura $D_0(z)$ como la anchura $L_0(z)$ de la -- distribución de Gauss, varían con la profundidad z .

Puesto que $t(z)$, según la ec. (4.1), puede escribirse como:

$$t(z) = 2\pi \int_0^\infty D(r, z) r dr \quad (4.7)$$

Si sustituimos la ec. (4.6), se obtiene que para un $z = c^{te}$

$$t(z) = 2\pi \int_0^\infty D_0(z) e^{-\frac{r^2}{L_0^2(z)}} r dr$$

$$= -\pi L_0^2(z) D_0(z) \lim_{M \rightarrow \infty} \left\{ \int_1^e e^{-\frac{M^2}{L_0^2(z)}} d\left(e^{-\frac{r^2}{L_0^2(z)}}\right) \right\}$$

$$= D_0(z) \pi L_0^2(z) \quad (4.8)$$

De comparar la ec. (4.5) con la ec. (4.1), se deduce que:

$$D(r, z) = \frac{E_0}{R_G} D_N\left(\frac{r}{R_G}, \frac{z}{R_G}\right) \quad (4.9)$$

y teniendo en cuenta la ec. (4.6), resulta que para $z = c^{te}$ y $r = 0$.

$$D_0(z) = \frac{E_0}{R_G} DN\left(0, \frac{z}{R_G}\right) \quad (4.10)$$

Con estas ecuaciones, es posible construir las tablas - IV.11 y IV.12, que permiten representar la distribución -- $D(r,z)$, Fig. IV.3 y IV.4. Los resultados obtenidos están de acuerdo con otros trabajos [93,97] si se tiene en consideración que la forma de la distribución es parecida para cualquier material y que sólo varía en extensión, lo que viene determinado por los pesos atómicos, números atómicos y densidad del material. Así por ejemplo, la distribución obtenida para el GaP, $D(z,r) = 500 \text{ eV } \mu\text{m}^{-1} \text{ elec}^{-1}$ coincide con la anchura del volumen de disipación para la distribución obtenida por Balk y Kubalek [97] en GaAs para un electrón incidente con energía de 30 KeV.

Si se supone que la energía disipada en el sólido, se transforma en generación de pares electrón-hueco, se podrá escribir, considerando la ec. (2.26), que el número de portadores generados en un elemento de volumen dV es:

$$g(r,z) dV = \frac{i_h}{qe_i} D(r,z) dV \quad (4.11)$$

Pudiéndose calcular fácilmente el número de portadores generados si se conoce e_i , en el caso del GaP $e_i = 7,8 \pm 0,8 \text{ eV/par}$ [98] y por tanto, en aquellos casos en que la intensidad de catodoluminiscencia es proporcional a la densidad de portadores generados, será posible predecir el comportamiento de la emisión con la corriente y la energía del haz, conocida la distribución de la densidad de disipación de -- energía $D(z,r)$.

PP 5734-CR2 V4 RELEASE 1.5 10NOV77

IBM OS AMERICAN NATIONAL STANDARD COBOL

D

```

00011 ID DIVISION.
00012 PROGRAM-17. FV CALCUL.
00013 ENVIRONMENT DIVISION.
00014 CONFIGURATION SECTION.
00015 SPECIAL-NAMES.
00016     DECIMAL-POINT IS COMMA.
00017 INPUT-OUTPUT SECTION.
00018 FILE-CONTROL.
00019     SELECT LISTADD ASSIGN UT-2314-S-FVLISTAS.
00020 DATA DIVISION.
00021 FILE SECTION.
00022 FD LISTADD LABEL RECORD OMITTED BLOCK 3 RECORDS RECORD 136.
00023 01 LIS.
00024     02 FILLER PIC X(120).
00025     02 LRAYA.
00026         03 FILLER PIC X.
00027         03 LE PIC 99.
00028         03 FILLER PIC X(14).
00029         03 LR PIC 9,99.
00030         03 FILLER PIC X(10).
00031         03 LX PIC 29,99.
00032         03 FILLER PIC X(5).
00033         03 LFX PIC 29,99.
00034         03 FILLER PIC X(5).
00035         03 LAREA PIC 29,99.
00036         03 FILLER PIC X.
00037     02 FILLER PIC X(69).
00038 WORKING-STORAGE SECTION.
00039 77 SALTO PIC X.
00040 77 CONLI PIC 99 COMP-3 VALUE ZERO.
00041 01 TABLA.
00042     02 FILLER PIC X(25) VALUE '0581011915186202932540030'.
00043     02 FILLER PIC X(25) VALUE '0651013515223203302545330'.
00044 01 T43 REDEFINES TABLA.
00045     02 T43 OCCURS 10.
00046         03 T4 PIC 9999.
00047         03 TE PIC 99.
00048 01 VARIOUS COMP-3.
00049     02 UNO PIC 99V99 VALUE ZERO.
00050     02 DOS PIC 99V99 VALUE ZERO.
00051     02 IND PIC 99 VALUE ZERO.
00052     02 EG PIC 99V99 VALUE ZERO.
00053     02 EH PIC 99 VALUE ZERO.
00054     02 N PIC 99 VALUE ZERO.
00055     02 PRET PIC 99V99.
00056     02 PREZ PIC 99V99.
00057     02 SUMA PIC 99V99.
00058     02 TZ PIC 99V99.
00059     02 Z PIC 99V99.
00060     02 AREW PIC 99V99.

```

```

00052  PROCEDURE DIVISION.
00053  OPEN OUTPUT LISTAD.
00054  MOVE 1 TO IND.      MOVE SPACES TO LIS. MOVE '1' TO SALTO.
00055  *
00056  BUCLE.
00057  MOVE ZERO TO N SUMA PRET PREZ.
00058  MOVE TR (IND) TO PG  MOVE TE (IND) TO EB.
00059  MOVE 'E' TO RG      Z      T(Z)      AREA' TO
00060  LRAYA.
00061  IMP.
00062  WRITE LIS AFTER POSITIONING SALTO.
00063  MOVE SPACES TO LIS.      ADD 1 TO CONLI.
00064  MAS.
00065  MOVE ALL '-' TO LRAYA.
00066  MOVE ' ' TO SALTO
00067  PERFORM IMP.
00068  MOVE 'C' TO SALTO.
00069  MOVE PG TO LR      MOVE EB TO LE.
00070  COMPUTE UND ROUNDED = (R N RG.
00071  *
00072  RULO.
00073  COMPUTE DOS ROUNDED = (0,6 + (6,21 * N R 20) -
00074  (12,40 * (N R 20) ** 2) +
00075  (5,69 * (N R 20) ** 3)).
00076  COMPUTE TZ ROUNDED = UND * DOS.
00077  COMPUTE Z ROUNDED = N R 20 * RG.
00078  COMPUTE AREW ROUNDED = (TZ + PRET) * 2 * (Z - PREZ).
00079  MOVE TZ TO LFX PRET  MOVE Z TO LX PREZ
00080  MOVE AREW TO LAREA  ADD AREW TO SUMA.
00081  PERFORM IMP. MOVE ' ' TO SALTO.
00082  ADD 1 TO N
00083  IF N LESS 24 GO TO RULO.
00084  OTRO.
00085  MOVE ' ' TO
00086  LRAYA.
00087  PERFORM IMP.
00088  MOVE SUMA TO LAREA  PERFORM IMP
00089  IF CONLI LESS 35 MOVE '-' TO SALTO
00090  ELSE MOVE '1' TO SALTO MOVE ZERO TO CONLI.
00091  IF IND LESS 17 ADD 1 TO IND GO TO BUCLE.
00092  *
00093  FIN.
00094  CLOSE LISTAD.
      STOP RUN.

```

TABLA IV.1 (GAP)

81

10	0,53	0,00	10,34	0,00
		0,03	15,17	0,33
		0,06	18,96	0,51
		0,09	21,89	0,61
		0,12	23,96	0,69
		0,15	25,34	0,74
		0,17	25,86	0,75
		0,20	25,96	0,78
		0,23	25,17	0,77
		0,26	24,14	0,74
		0,29	22,76	0,70
		0,32	20,86	0,65
		0,35	18,79	0,59
		0,38	16,55	0,53
		0,41	14,14	0,46
		0,44	11,72	0,39
		0,46	9,43	0,21
		0,49	7,07	0,25
		0,52	5,00	0,18
		0,55	3,23	0,12
		0,58	1,72	0,08
		0,61	0,59	0,04
		0,64	0,00	0,01
		0,67	0,00	0,00
				9,94

TABLA IV.2 (GAP)

EO	RG	Z	T(Z)	AREA
15	1,19	0,00	7,57	0,00
		0,06	11,10	0,56
		0,12	13,87	0,75
		0,18	16,01	0,90
		0,24	17,53	1,01
		0,30	18,54	1,08
		0,36	18,92	1,12
		0,42	18,92	1,14
		0,48	18,41	1,12
		0,54	17,53	1,08
		0,60	16,65	1,03
		0,65	15,25	0,80
		0,71	13,74	0,87
		0,77	12,11	0,78
		0,83	10,34	0,67
		0,89	8,57	0,57
		0,95	6,94	0,47
		1,01	5,17	0,36
		1,07	3,66	0,26
		1,13	2,40	0,18
		1,19	1,25	0,11
		1,25	0,50	0,05
		1,31	0,00	0,02
		1,37	0,00	0,00
				14,93

TABLA IV.3 (GAP)

EO	R:	Z	T(Z)	AREA
20	1,96	0,00	6,12	0,00
		0,10	8,93	0,75
		0,20	11,22	1,01
		0,29	12,95	1,09
		0,39	14,13	1,36
		0,49	14,99	1,46
		0,59	15,30	1,51
		0,69	15,30	1,53
		0,78	14,89	1,36
		0,88	14,23	1,46
		0,98	13,46	1,39
		1,08	12,34	1,29
		1,18	11,12	1,17
		1,27	9,79	0,94
		1,37	8,36	0,91
		1,47	6,94	0,77
		1,57	5,51	0,63
		1,67	4,13	0,49
		1,76	2,95	0,32
		1,86	1,94	0,25
		1,95	1,02	0,15
		2,06	0,41	0,07
		2,16	0,00	0,02
		2,25	0,00	0,00
				19,94

TABLA IV.4 (GAP)

EO	RG	Z	T(Z)	AREA
25	2,90	0,00	5,17	0,00
		0,15	7,59	0,96
		0,29	9,43	1,19
		0,44	10,95	1,53
		0,58	11,99	1,61
		0,73	12,57	1,85
		0,87	12,93	1,79
		1,02	12,93	1,94
		1,16	12,59	1,79
		1,31	12,07	1,85
		1,45	11,33	1,64
		1,60	10,43	1,64
		1,74	9,40	1,39
		1,89	8,23	1,33
		2,03	7,07	1,07
		2,18	5,85	0,97
		2,32	4,74	0,74
		2,47	3,53	0,62
		2,61	2,50	0,42
		2,76	1,54	0,31
		2,90	0,85	0,13
		3,05	0,34	0,09
		3,19	0,00	0,02
		3,34	0,00	0,00
				24,93

TABLA IV.5 (GAP)

EO	RG	Z	T(Z)	AREA
30	4,00	0,00	4,50	0,00
		0,20	6,50	1,11
		0,40	8,25	1,49
		0,60	9,53	1,78
		0,80	10,43	2,00
		1,00	11,03	2,15
		1,20	11,25	2,23
		1,40	11,25	2,25
		1,60	10,85	2,22
		1,80	10,50	2,15
		2,00	9,90	2,04
		2,20	9,03	1,90
		2,40	8,13	1,73
		2,60	7,20	1,54
		2,80	6,15	1,34
		3,00	5,10	1,13
		3,20	4,13	0,92
		3,40	3,08	0,72
		3,60	2,13	0,53
		3,80	1,43	0,36
		4,00	0,75	0,22
		4,20	0,30	0,11
		4,40	0,00	0,03
		4,60	0,00	0,00
				29,95

83

TABLA IV.6 (L60)

EO	RG	Z	T(Z)	AREA
10	0,66	0,00	9,09	0,00
		0,03	13,33	0,34
		0,07	16,57	0,60
		0,10	19,24	0,54
		0,13	21,05	0,60
		0,17	22,27	0,87
		0,20	22,73	0,68
		0,23	22,73	0,63
		0,26	22,12	0,67
		0,30	21,21	0,87
		0,33	20,00	0,62
		0,36	18,33	0,57
		0,40	16,51	0,70
		0,43	14,54	0,47
		0,46	12,42	0,40
		0,50	10,30	0,45
		0,53	8,33	0,28
		0,56	6,21	0,22
		0,59	4,33	0,16
		0,63	2,83	0,15
		0,66	1,52	0,07
		0,69	0,51	0,03
		0,73	0,00	0,01
		0,76	0,00	0,00
				9,98

TABLA IV.7 (H₂O)

24

EO	PG	Z	T(Z)	AREA
15	1,35	0,00	6,57	0,00
		0,07	9,73	0,59
		0,14	12,22	0,77
		0,20	14,11	0,79
		0,27	15,44	1,03
		0,34	16,33	1,11
		0,41	16,57	1,16
		0,47	16,57	1,00
		0,54	16,22	1,15
		0,61	15,55	1,11
		0,68	14,57	1,06
		0,74	13,44	0,84
		0,81	12,11	0,89
		0,88	10,57	0,80
		0,95	9,11	0,69
		1,01	7,55	0,50
		1,08	6,11	0,43
		1,15	4,55	0,37
		1,22	3,22	0,27
		1,28	2,11	0,16
		1,35	1,11	0,11
		1,42	0,44	0,05
		1,49	0,00	0,02
		1,55	0,00	0,00
				14,94

TABLA IV.8 (H₂O)

EO	PG	Z	T(Z)	AREA
20	2,23	0,00	5,33	0,00
		0,11	7,39	0,73
		0,22	9,87	0,98
		0,33	11,39	1,17
		0,45	12,47	1,43
		0,56	13,13	1,41
		0,67	13,46	1,47
		0,78	13,46	1,48
		0,89	13,10	1,46
		1,00	12,56	1,41
		1,12	11,84	1,46
		1,23	10,95	1,25
		1,34	9,73	1,13
		1,45	8,61	1,01
		1,56	7,35	0,88
		1,67	6,10	0,74
		1,78	4,93	0,61
		1,90	3,58	0,52
		2,01	2,50	0,35
		2,12	1,79	0,24
		2,23	0,90	0,14
		2,34	0,35	0,07
		2,45	0,00	0,02
		2,56	0,00	0,00
				19,96

TABLA IV.9 (M₆₀)

EO	RG	Z	T(Z)	AREA
25	3,30	0,00	4,55	0,00
		0,17	6,57	0,95
		0,33	8,34	1,20
		0,50	9,53	1,53
		0,66	10,54	1,61
		0,83	11,14	1,84
		0,99	11,37	1,80
		1,16	11,37	1,93
		1,32	11,07	1,80
		1,49	10,51	1,84
		1,65	10,01	1,65
		1,82	9,17	1,63
		1,98	8,25	1,39
		2,15	7,23	1,32
		2,31	6,22	1,08
		2,48	5,15	0,97
		2,64	4,17	0,75
		2,81	3,11	0,62
		2,97	2,20	0,42
		3,14	1,44	0,31
		3,30	0,75	0,19
		3,47	0,30	0,09
		3,63	0,00	0,02
		3,80	0,00	0,00
				24,93

TABLA IV.10 (M₆₀)

EO	RG	Z	T(Z)	AREA
30	4,53	0,00	3,97	0,00
		0,23	5,83	1,13
		0,45	7,23	1,44
		0,68	8,41	1,80
		0,91	9,20	2,03
		1,13	9,73	2,08
		1,36	9,93	2,26
		1,59	9,93	2,29
		1,81	9,57	2,16
		2,04	9,27	2,18
		2,27	8,74	2,07
		2,49	8,01	1,84
		2,72	7,22	1,75
		2,94	6,35	1,49
		3,17	5,53	1,16
		3,40	4,50	1,14
		3,62	3,54	0,90
		3,85	2,71	0,73
		4,08	1,92	0,53
		4,30	1,25	0,35
		4,53	0,55	0,22
		4,76	0,25	0,11
		4,98	0,00	0,03
		5,21	0,00	0,00
				29,83

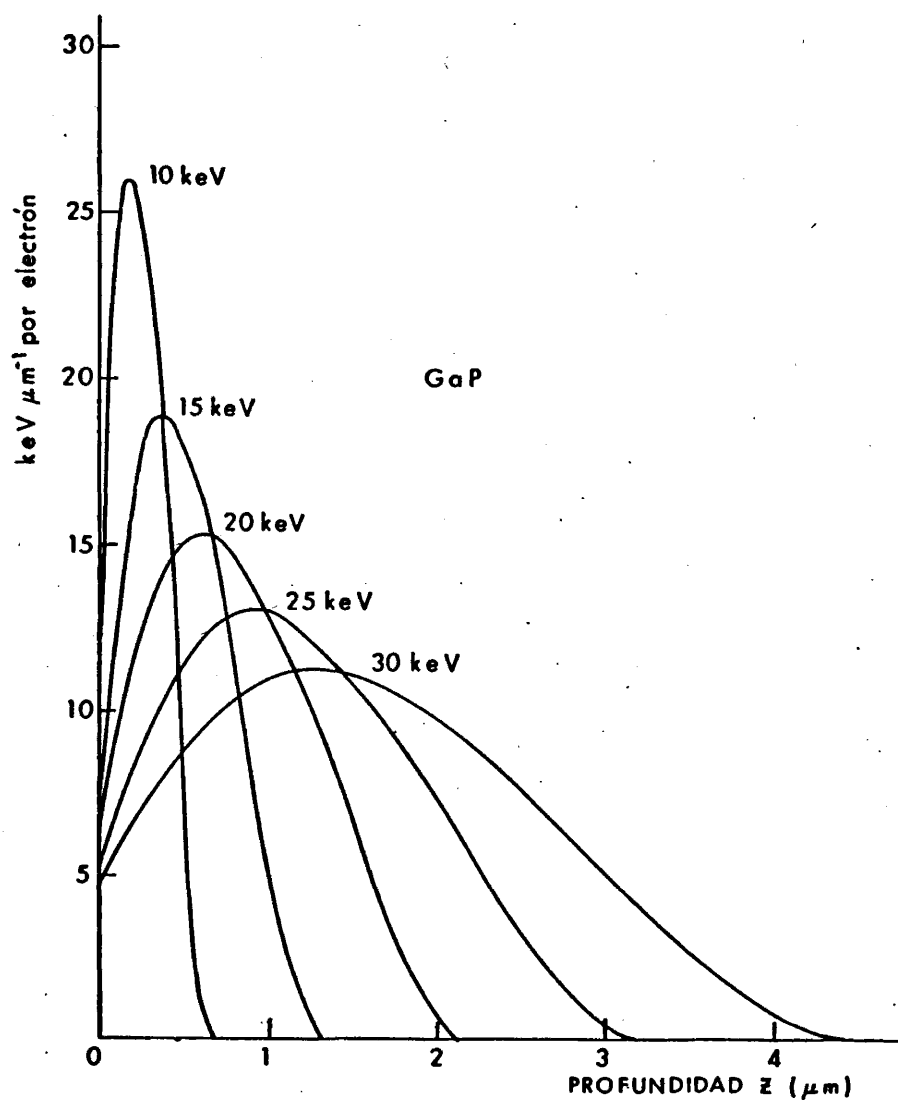


Fig. IV.1 Curvas de disipación de la energía por unidad de longitud con la profundidad de penetración para un electrón del haz que incide sobre la superficie de una muestra de GaP con energías de 10 KeV, 15 KeV, 20 KeV, 25 KeV, 30 KeV.

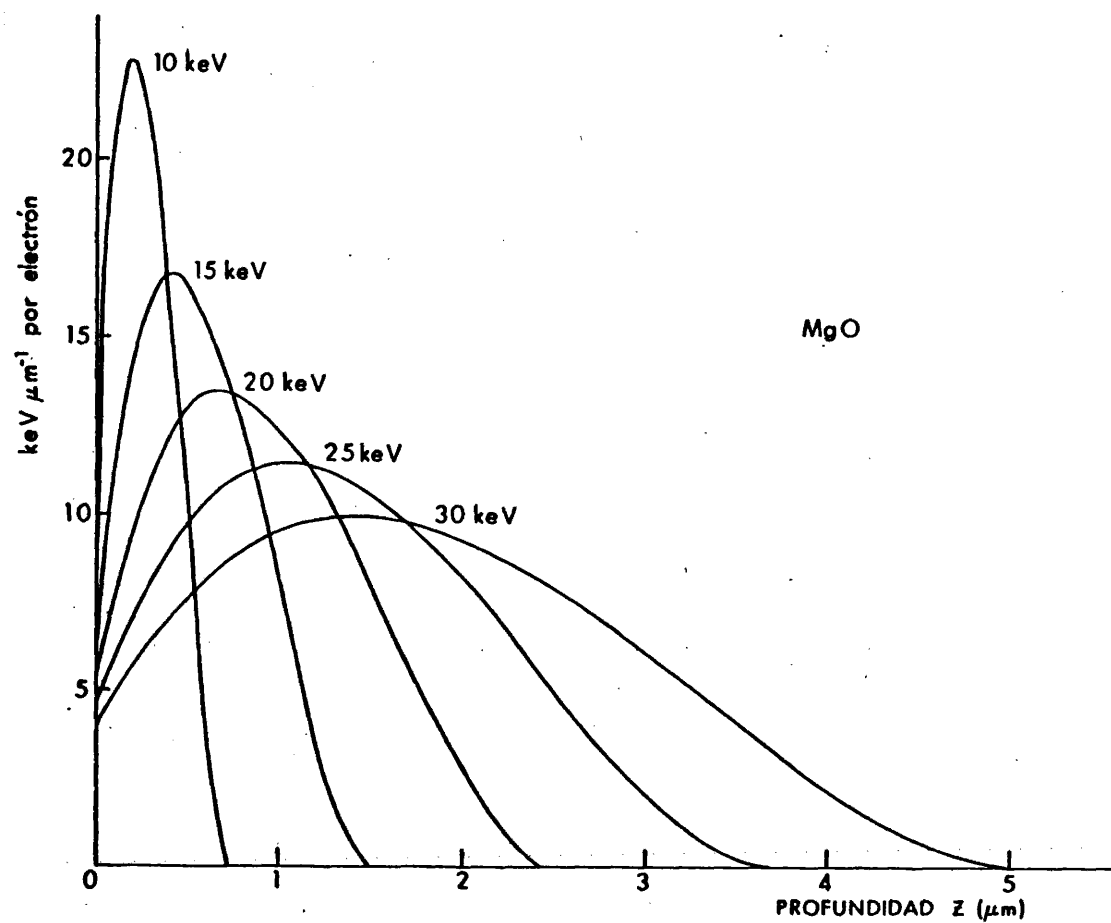
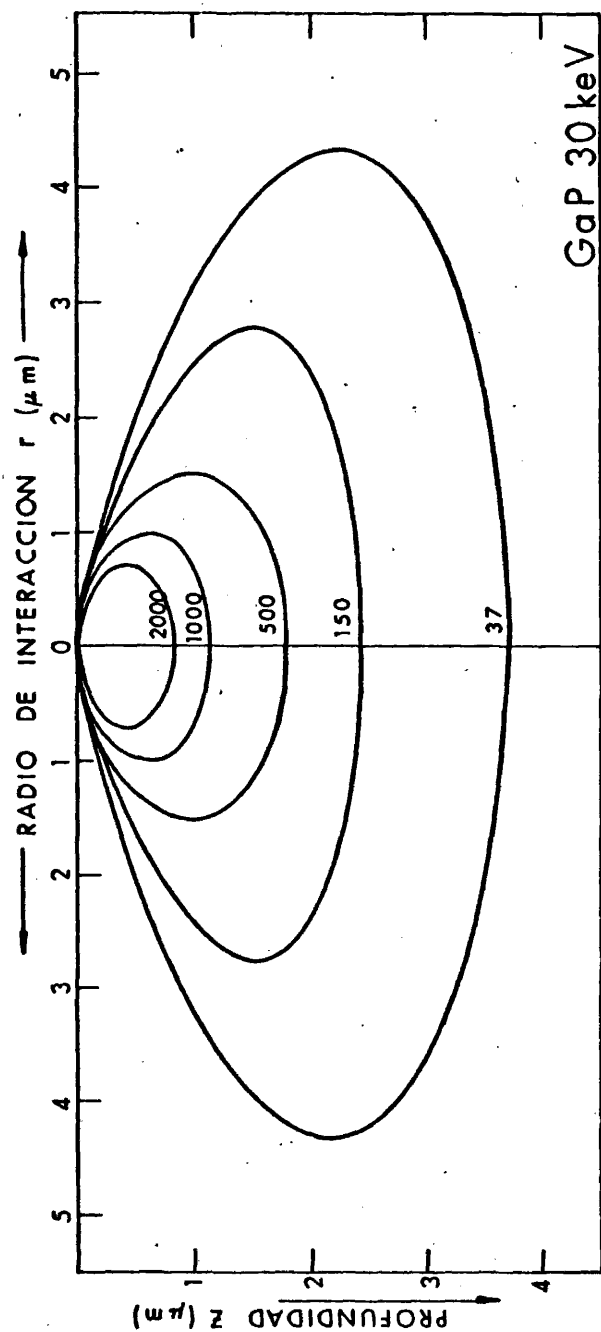


Fig. IV. 2 Curvas de disipación de la energía por unidad de longitud con la profundidad de penetración para un electrón del haz que incide sobre la superficie de una muestra de MgO con energías de 10 KeV, 15 KeV, 20 KeV, 25 KeV y 30 KeV.

TABLA IV-II

z/R_G	$z(R_G = 4)$	$D_N(0, z/R_G)$	$\tau(z)$	$D_0(z)$	L_0^2	L_0^{-2}	$\bar{r}(2000)$	$r(1000)$	$r(500)$	$r(150)$	$r(37)$
0,05	0,20	0,87	6600	6525	0,32	3,14	0,61	0,77	0,90	1,09	1,28
0,06	0,24	0,75	6875	5625	0,39	2,57	0,63	0,82	0,97	1,19	1,40
0,10	0,40	0,67	8250	5025	0,52	1,91	0,69	0,92	1,11	1,35	1,60
0,15	0,60	0,42	9530	3150	0,96	1,04	0,66	1,05	1,33	1,71	2,06
0,20	0,80	0,26	10430	1950	1,70	0,59		1,06	1,52	2,09	2,60
0,26	1,04	0,15	11030	1125	3,12	0,32		0,61	1,59	2,50	3,26
0,28	1,12	0,13	11250	975	3,67	0,27			1,56	2,62	3,46
0,30	1,20	0,10	11250	750	4,77	0,21			1,39	2,77	3,78
0,35	1,40	0,09	11250	690	5,19	0,19			1,29	2,81	3,90
0,40	1,60	0,077	10125	577	5,58	0,18			0,89	2,74	3,91
0,55	2,20	0,05	9080	375	7,70	0,13				2,65	4,20
0,60	2,40	0,03	8180	225	11,50	0,08				2,15	4,55
0,72	2,88	0,02	5625	150	11,93	0,08					4,08
0,82	3,28	0,01	3562	75	15,11	0,06					3,26
0,94	3,76	0,005	1437	37	12,36	0,08					

GAP - 30 KEV



-89-

Fig. IV.3 Perfil de la distribución $D(z, r)$, correspondiente a la disipación de energía en el sólido para un electrón que incide sobre la superficie de un cristal de GaP, con una energía incidente $E_0 = 30 \text{ KeV}$.

TABLA IV-12

Z/R_G	$Z(R_G=2,23)$	$D_N(O,Z/R_G)$	$\tau(Z)$	$D_O(Z)$	$L_O^2(Z)$	$L_O^{-2}(Z)$	$r(2000)$	$r(1000)$	$r(500)$	$r(150)$	$r(45)$
0,05	0,11	0,87	7890	7803	0,32	3,12	0,66	0,81	0,93	1,12	1,28
0,06	0,13	0,75	8350	6726	0,39	2,56	0,68	0,86	1,00	1,21	1,40
0,10	0,22	0,67	9870	6009	0,52	1,92	0,76	0,96	1,14	1,38	1,59
0,15	0,33	0,42	11390	3767	0,96	1,04	0,78	1,12	1,39	1,76	2,06
0,20	0,45	0,26	12470	2332	1,70	0,59	0,51	1,20	1,62	2,15	2,59
0,26	0,58	0,15	13300	1345	3,15	0,32		0,93	1,76	2,63	3,27
0,28	0,62	0,13	13400	1166	3,66	0,27		0,75	1,76	2,73	3,45
0,30	0,67	0,10	13460	897	4,27	0,21			1,67	2,92	3,78
0,35	0,78	0,09	13460	825	5,19	0,19			1,61	2,97	3,88
0,40	0,89	0,07	13100	691	6,71	0,15			1,47	3,20	4,28
0,55	1,23	0,05	10850	448	7,71	0,13				2,90	4,21
0,60	1,34	0,03	9780	269	11,57	0,09				2,60	4,55
0,72	1,60	0,02	6850	179	12,18	0,08				1,46	4,10
0,82	1,82	0,01	4470	90	15,81	0,06					3,31
0,94	2,10	0,005	1900	45	13,43	0,07					

MgO - 20 KEV

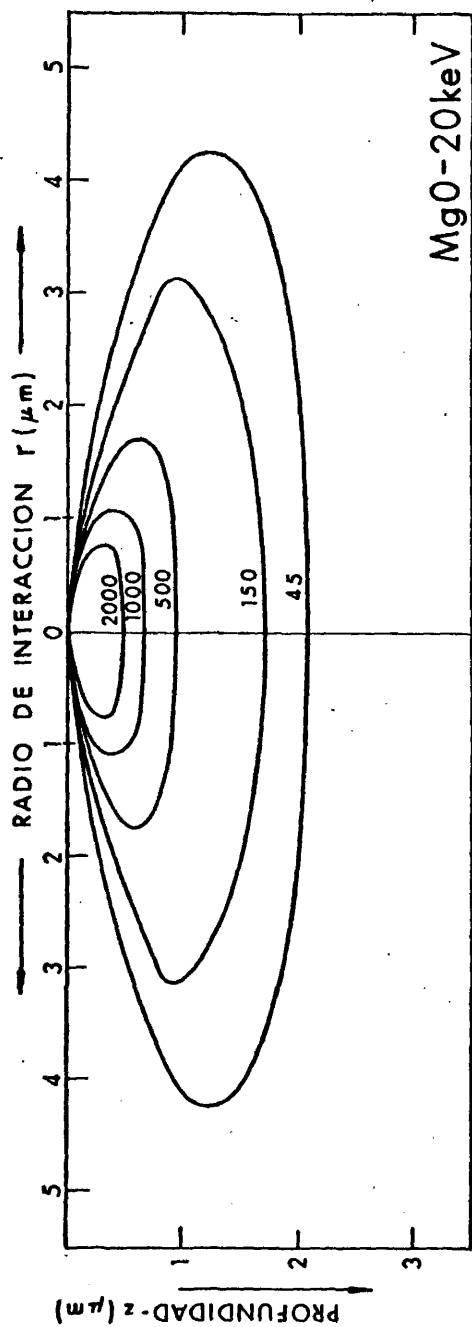


Fig. IV.4 Perfil de la distribución $D(z, r)$, correspondiente a la disipación de energía en el sólido para un electrón que incide sobre la superficie de un cristal de MgO, con una energía incidente $E_0 = 20 \text{ KeV}$.

CAPITULO 5

CRISTALES NO DEFORMADOS

La emisión CL procedente de la superficie de un cristal no es uniforme, atribuyéndose este hecho a que, tanto el rendimiento como los distintos mecanismos implicados en la emisión, varían de un punto a otro del cristal. De las diversas causas que provocan diferencias de contraste, cabe destacar aquellas que están asociadas a los defectos de la red. En particular se estudiarán en este capítulo las causas que motivan la variación del contraste en la imagen catodoluminiscente de dislocaciones, fronteras y subfronteras de grano.

Para poder observar la catodoluminiscencia asociada a las dislocaciones, fronteras y subfronteras de grano, hemos empleado el M.E.B., cuya resolución espacial de $\sim 1 \mu m$ operando en dicho modo, puede separar efectos debidos a cambios de fase o segregaciones de impureza, ya que éstas afectarían a la estructura de bandas con la aparición de nuevos niveles de energía.

5.1 SUBFRONTERAS EN MONOCRISTALES DE MgO

5.1.1 *Contraste de la imagen catodoluminiscente en las subfronteras.*

En la imagen catodoluminiscente de los cristales de MgO obtenida con un M.E.B., se pueden apreciar diversos contrastes de carácter microscópico, de los cuales sólo algunos corresponden a defectos de la red. Para distinguirlos e identificarlos, es necesario, al menos en una primera etapa de su estudio, utilizar una técnica auxiliar conocida que los reve

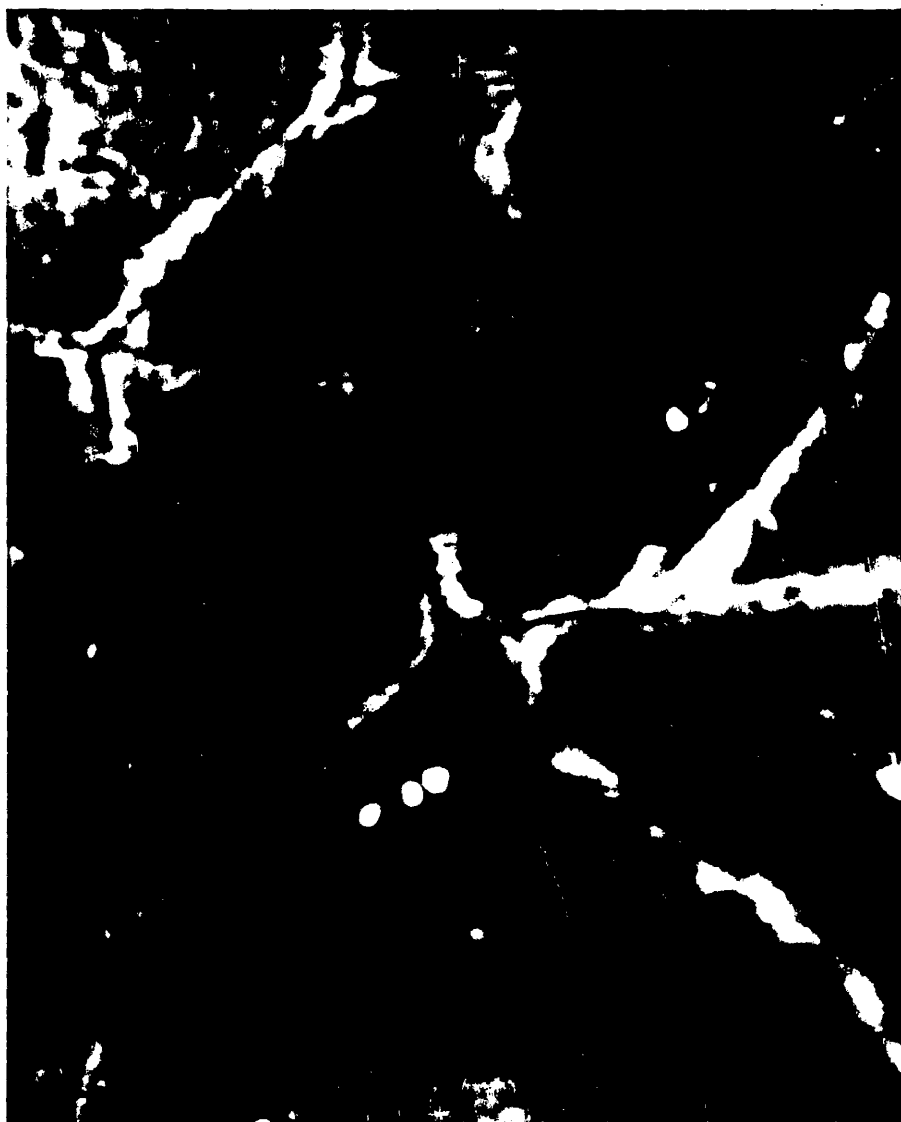


Fig. V.1 Imagen de catodoluminiscencia de un cristal de MgO en la que se observan las subfronteras como líneas de mayor intensidad que el fondo. Obtenida con un haz de 13 KeV y $\sim 10^{-9}$ A.



Fig. V.2 Area de un cristal de MgO atacado selectivamente, visto en un M.E.B.:

- a) Modo emisorio.
- b) Modo catodoluminiscente.

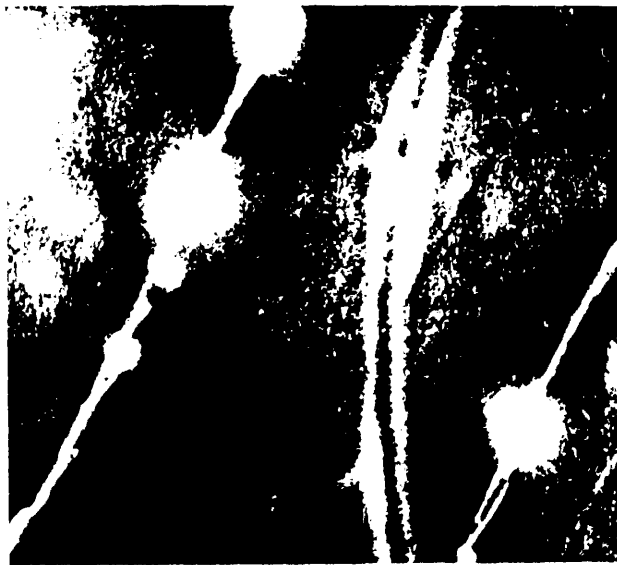
le de manera que se pueda establecer una relación biunívoca entre el defecto y el contraste a que dan lugar en la imagen catodoluminiscente.

Para el caso del óxido de magnesio, se ha utilizado como técnica auxiliar, el ataque químico selectivo (ver apartado 3.4) que revela las subfronteras como líneas formadas por po citos de ataque más o menos sinuosas y que resultan fácilmen te detectables, operando en el modo emisorio del M.E.B.

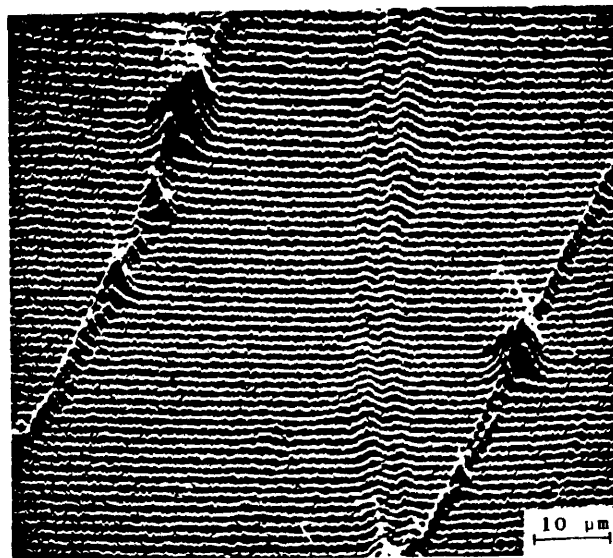
Procediendo de esta manera, se ha identificado en la ima gen catodoluminiscente, un conjunto de líneas de distinta in tensidad que el fondo, como subfronteras (Fig.V.1), cada línea consta de una zona central oscura, bordeada lateralmente por una banda brillante que se extiende unas 10 μ m, medidas desde el centro de la línea; no obstante, hay que hacer notar - que este valor no permanece fijo, puesto que como se ve en - la Fig. V.2 hay lugares en los que la zona brillante se ex-- tiende a distancias superiores a las 30 μ m.

Para caracterizar el contraste en el modo luminiscente, - se ha considerado el perfil de intensidades de la emisión -- procedente de una línea de barrido perpendicular a la direc-- ción de la subfrontera. De esta manera, se puede emplear pa-- ra su estudio, la imagen dada por la "modulación y" (Fig. -- V.3), que consiste en que el haz del tubo de rayos catódicos, se desplaza verticalmente en cada punto, una distancia pro-- porcionalmente igual a la intensidad de la señal luminosa -- emitida por la muestra en el punto considerado.

En el caso de la subfrontera de grano, se obtiene un per fil de intensidades cuya forma característica se representa en la Fig. V.4, en la que los parámetros, h, representan las alturas de los máximos de emisión de la banda brillante, g,



(a)



(b)

Fig. V.3 Subfrontera de grano en MgO
Imágenes:
a) Modo catodoluminiscente.
b) "Modulación γ"

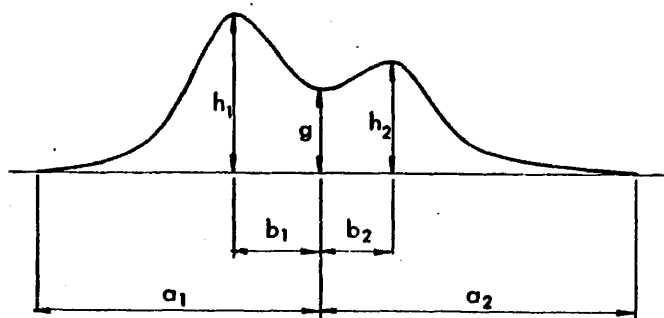


Fig. V.4 Perfil de la señal luminosa observada en "modulación y" al barrer el haz de electrones una subfrontera de grano en dirección perpendicular a ésta.

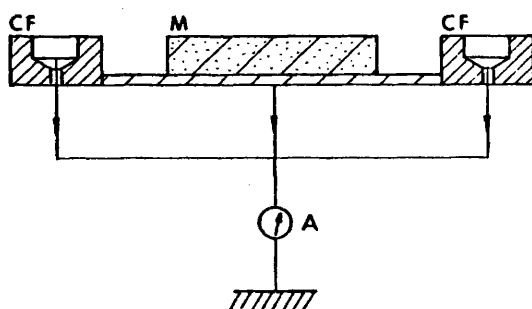


Fig. V.5 Esquema del portamuestras de análisis, con las cajas de Faraday en los laterales.

la altura correspondiente a la línea oscura central y a y b , son respectivamente las anchuras de las bandas brillantes, y la distancia desde el centro de la línea oscura (dada por la posición del mínimo) al máximo de emisión de la banda.

Asimismo, se ha podido observar que algunas de las subfronteras reveladas mediante pocitos de ataque, no dan lugar a ningún contraste distinto del fondo ($h_1 = h_2 = g = 0$), lo que se podría explicar en una primera interpretación como que la emisión preferente observada en las bandas laterales, es independiente de la naturaleza de la subfrontera, o que si existe emisión, ésta es tan baja ($h_1 \sim h_2 \sim 0 \sim g$) - que los efectos de absorción de la película (*) hacen que no se aprecie; por este motivo, se han observado algunos cristales sin que se les hubiera recubierto de la fina capa de carbón amorfo; como resultado se ha podido observar un tercer grupo de subfronteras que se identifican en la imagen de catodoluminiscencia (Fig. V.6) como un conjunto de líneas oscuras sin banda lateral brillante ($h_1 = h_2 = 0 > g$).

5.1.2 Estudio de la variación del contraste CL con i_h y E_0 .

Con objeto de apreciar como influyen las condiciones de observación en el contraste de la imagen catodoluminiscente de la subfrontera, se han estudiado las variaciones de los parámetros a, b, g y h con la intensidad de corriente y con el potencial acelerador, E_0 , del haz.

Previamente se ha calibrado la relación i_h/i_a para aquellas condiciones experimentales (inclinación, película evaporada, etc....) bajo las cuales se van a medir los parámetros.

(*) Según Muir y Holt [99] una película de carbón con un espesor de 200 Å, reduce un 50% la intensidad de CL total.



Fig. V.6 Imagen de catodoluminiscencia de una subfrontera de grano con contraste oscuro. Obtenida con un haz de 10^{-9} A y 12 KeV.

a, b, g y h que caracterizan el perfil de intensidades. Esto es debido a que en principio y con los portamuestras convencionales, sólo es posible medir la corriente absorbida i_a y no la del haz, i_h . Para poder medir ambas, se ha utilizado un portamuestras especial de microanálisis que va dotado en sus laterales de unas cajas de Faraday (Fig. V.5) con pequeñas aberturas por las que se introduce el haz enfocado, a la vez que se coloca el mando de los aumentos en 100.000 x, con lo cual se obtiene un área barrida mínima y la seguridad de que las lecturas del amperímetro son debidas sólo y exclusivamente a la corriente del haz. Bajo estas condiciones, se ha encontrado una dependencia lineal entre la intensidad del haz absorbido y la corriente del haz incidente.

Para determinar la variación de los parámetros a, b, g y h con la intensidad de la corriente absorbida por la muestra, se ha mantenido la energía del haz fija en 20 KeV. Modificando convenientemente las corrientes de las lentes de la columna, se han conseguido intensidades absorbidas comprendidas entre $5 \cdot 10^{-10}$ A y 10^{-7} A.

En la tabla V.1 resumimos en forma de valores medios las medidas de más de cien perfiles de intensidad, ya que para cada valor de i_a se han obtenido 25 perfiles. Representamos por $\bar{h} = \frac{1}{2} (h_1 + h_2)$, $\bar{a} = \frac{1}{2} (a_1 + a_2)$ y $\bar{b} = \frac{1}{2} (b_1 + b_2)$. El contraste no cambia cualitativamente, sin embargo, se encuentra el mejor contraste cuando la intensidad del haz es del orden de 10^{-9} A, mientras que la señal se va deteriorando a medida que aumenta la intensidad hasta 10^{-7} A, en donde el contraste prácticamente desaparece. Se puede dar una explicación a este comportamiento, si se supone que en la zona de la muestra en donde se encuentra la subfrontera, existen básicamente dos mecanismos que actúan en principio independientemente el uno del otro, de manera que los centros responsa

T A B L A V.1

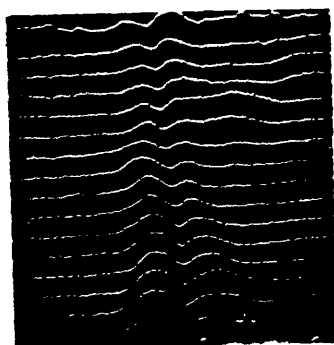
i_h	i_a	$\bar{h}(v.a.)$	$\bar{g}(v.a.)$	$\bar{a}(\mu m)$	$\bar{b}(\mu m)$
$8 \cdot 10^{-10}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	0,76	0+	9,3	3,9
$2 \cdot 10^{-9}$	10^{-9}	0,80	0+	9,7	3,6
$9 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	0,74	0+	9,4	3,9
$2 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}	0,65	0+	9,4	3,6
$8,5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	0,55	0+	9,4	3,8
$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	0,52	0+	10,0	3,8

bles de la emisión preferente en las bandas brillantes, llegan a saturarse cuando el nivel de excitación es de unos 10^{-9} A, mientras que el mecanismo responsable de la emisión, llamémosla fondo, no se satura y crece al aumentar la intensidad de corriente del haz, con lo cual el contraste tiende a cero cuando la intensidad de catodoluminiscencia del fondo tiende a ser igual a la intensidad catodoluminiscente de la banda brillante y tiende a ser máximo cuando la diferencia de intensidades entre la banda brillante y el fondo, que es proporcional al parámetro h , es máxima (Ver Fig. V.7). Por lo que respecta a los parámetros a y b , se mantienen constantes, debiéndose las pequeñas fluctuaciones observadas (ver tabla V.1), a que las líneas de barrido no pasan exactamente por el mismo lugar, por lo que hallamos un valor medio de $\bar{a} = 10 \mu\text{m}$ y de $4 \mu\text{m}$ para \bar{b} .

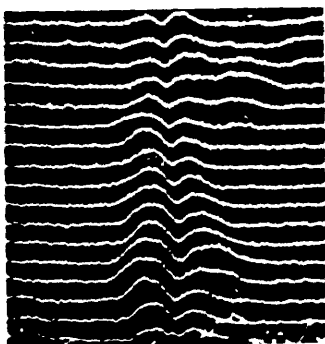
La variación del contraste con la corriente del haz de aquellas subfronteras que no dan lugar a ningún contraste ($h_1 = h_2 = g \approx 0$) es nula, en el intervalo de corrientes que estamos estudiando de 10^{-10} A a 10^{-7} A. Para el caso de las subfronteras que dan un contraste similar al de una banda oscura, no ha sido posible realizar la experiencia debido a que al no estar recubierta la muestra, ésta se carga, produciéndose en la imagen de "modulación y" una composición entre la señal espúrea producida por la carga y la propia debida a la catodoluminiscencia.

Se ha estudiado de forma análoga, la variación del contraste con la energía del haz, E_0 , a través de los parámetros a, b, g y h , que como ya se ha dicho, caracterizan el perfil de intensidades dado por la "modulación y" de la señal catodoluminiscente; asimismo, se ha mantenido el nivel de excitación de la corriente del haz, fijo e igual a $6 \cdot 10^{-9}$ A (que como se ha comprobado da un contraste óptimo).

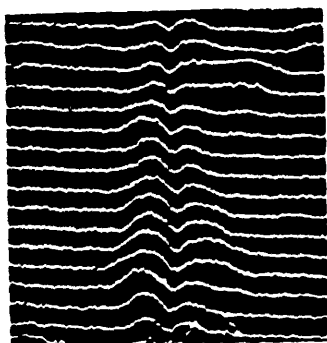
(c)



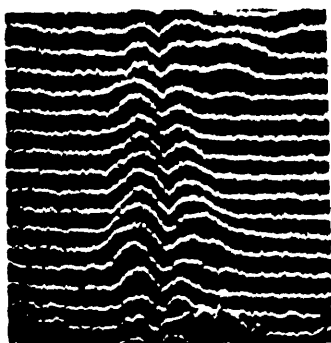
(a)



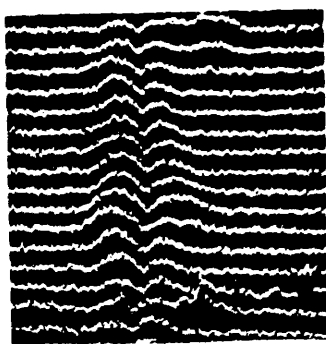
(b)



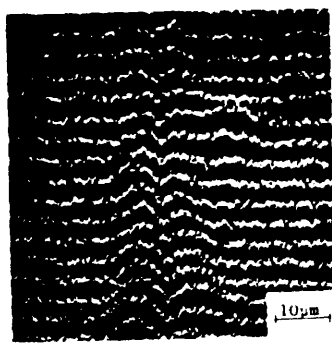
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. V.7 "Modulación y" de la señal CL correspondiente a una subfrontera de MgO para una energía del haz de 20 KeV y distintas intensidades de la corriente absorbida. a) $3 \cdot 10^{-7}$ b) $7,5 \cdot 10^{-8}$ c) $3 \cdot 10^{-8}$ d) $9 \cdot 10^{-9}$ e) $3,5 \cdot 10^{-9}$ f) $9 \cdot 10^{-10}$

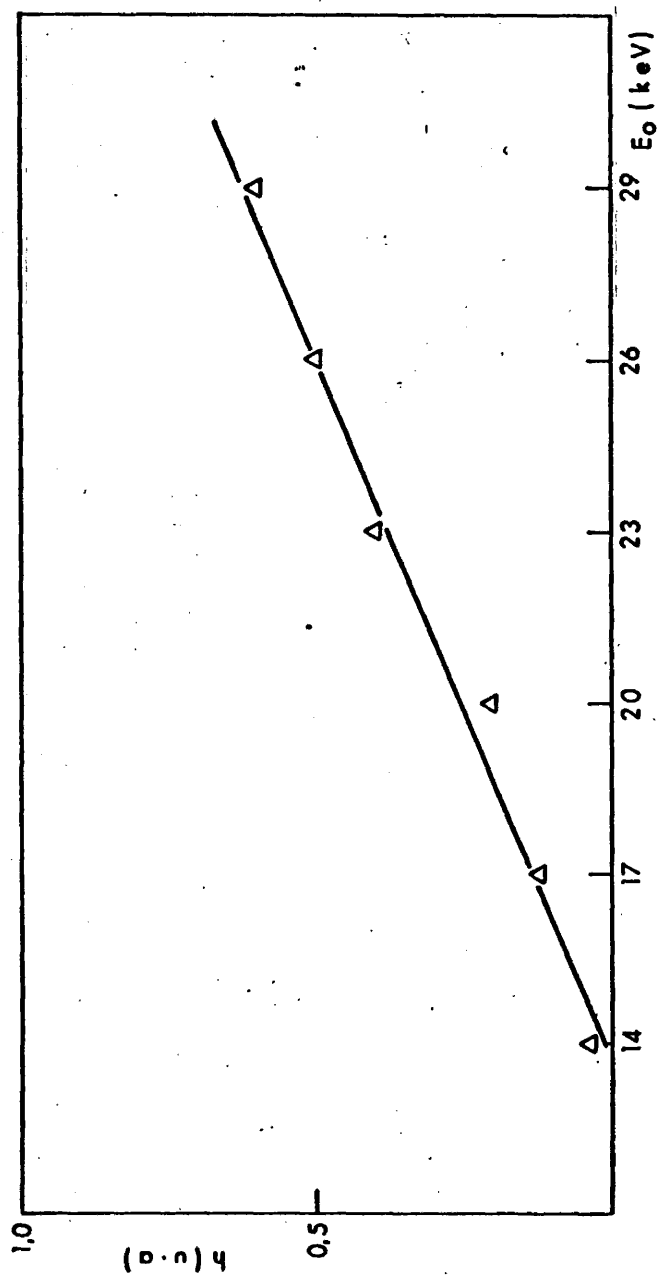


Fig. V.8 Variación del parámetro h (en unidades arbitrarias) con la energía del haz de electrones E_0 (Kev).

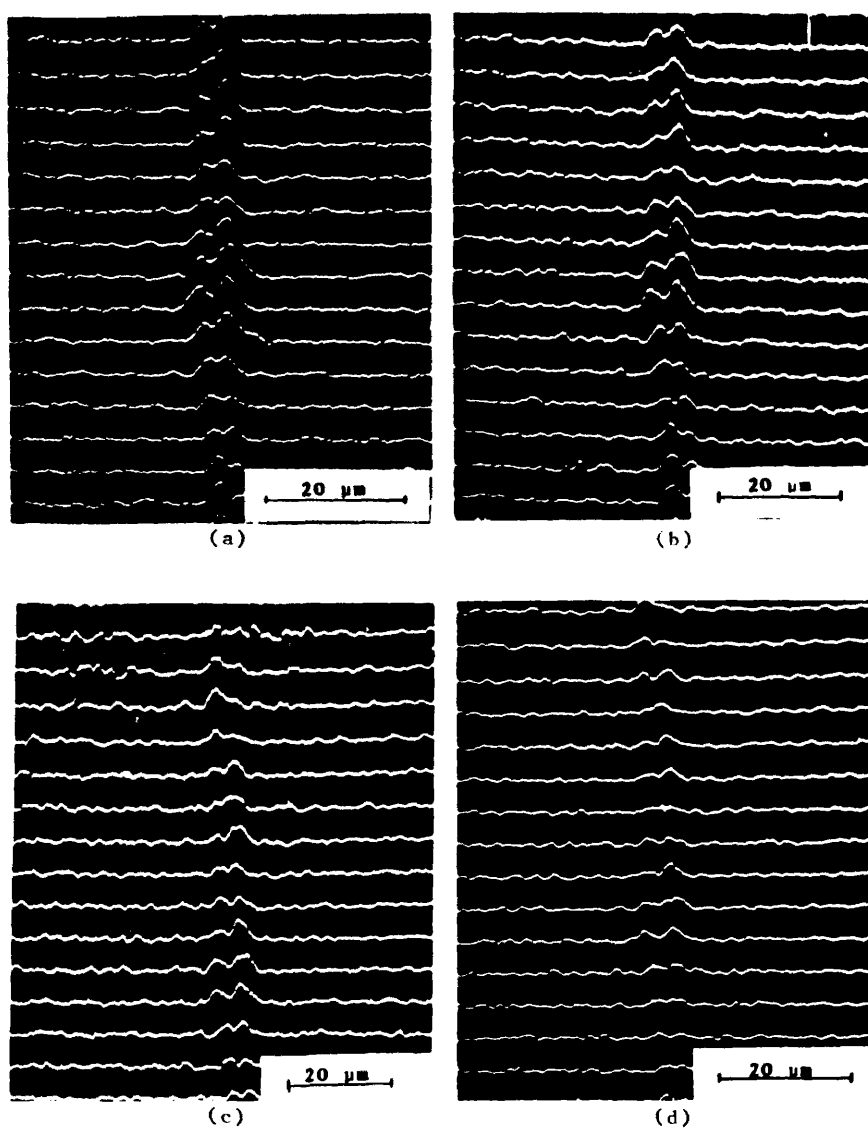


Fig. V.9 "Modulación y" de la señal CL correspondiente a una subfrontera de grano de MgO para una corriente de $6 \cdot 10^{-9}$ y distintas energías del haz.

- a) 26 KeV.
- b) 23 KeV.
- c) 20 KeV.
- d) 17 KeV.

Al variar la tensión aceleradora en un intervalo comprendido entre 14 KeV y 30 KeV, no se modifica la existencia de los picos ni la anchura de los mismos (medidos por los parámetros a y b), pero sí el contraste de la imagen, debido a - que el parámetro h varía linealmente (Fig. V.8) y g aumenta perceptiblemente a partir de 20 KeV (Fig. V.9). Estas variaciones se explican si tenemos en cuenta que el volumen de - interacción representado por la distribución $D(r,z)$ definida en el capítulo anterior, aumenta con la energía del haz, lo que significa que el número de centros responsables de - la emisión luminosa, también aumenta y por consiguiente, según la ec. (2.27) la intensidad catodoluminiscente se hará mayor a medida que aumente el potencial acelerador; el hecho de que a 14 KeV prácticamente no haya contraste, se explica si se consideran además los efectos de absorción debidos a - la película de carbón que recubre a los cristales.

Respecto a las subfronteras que no presentan contraste, - la variación de la energía del haz (en el intervalo estudiado), no produce la aparición de otro tipo de contraste que - no sea debido al del fondo. Digamos para finalizar, que las subfronteras que se presentan en la imagen de catodoluminiscencia como una línea oscura, sólo se han observado con potenciales aceleradores bajos de 12 KeV y en muestras que no habían sido recubiertas de una capa conductora.

5.1.3 Microanálisis de rayos-X

Se han efectuado microanálisis en la subfrontera de grano y en sus proximidades, con intenciones de detectar posibles concentraciones de impurezas de Fe, Ca y Al, que según la tabla dada en 3.1.4 son las que están en mayor concentración. El microanálisis se realizó con imagen, con línea y - con punto, en los tres casos no se pudo detectar la presencia de estas impurezas.

5.1.4 Contraste de subfronteras. Análisis y discusión.

La discusión de nuestros resultados, junto con el consi-
guiente análisis para la identificación del mecanismo impli-
cado y posible responsable de la emisión preferente observa-
da en las subfronteras de grano de los monocristales de MgO,
la realizaremos mediante comparación de datos obtenidos por
nosotros, con los obtenidos por aquellos autores que, utili-
zando otras técnicas, intentan desvelar la naturaleza y pro-
piedades de las fronteras y subfronteras en óxidos cerámi-
cos, puesto que no existen observaciones previas sobre el -
tema en materiales de este tipo y las únicas de que tenemos
constancia [100,101,102,103,104,105,106] se han llevado a -
cabo en materiales semiconductores con interés tecnológico.

Observaciones directas de fronteras mediante microscopía
óptica y electrónica, ponen de manifiesto que es muy --
frecuente encontrar en fronteras de grano, acumulaciones de
una segunda fase, Gimpl y Col. [107] examinan fronteras de ro-
tación en bicristales de ClNa y MgO, utilizando la técnica
de campo oscuro, observando puntos regulares de inhomogenei-
dades ópticas de un tamaño comprendido entre 1 μm y 10 μm -
que interpretan como inclusiones de una segunda fase.

Por otra parte, Mc. Pherson y Sinha [108] y Wuensch y -
Vasilos [109], señalan que es común encontrar precipitados
y porosidades a escala micro y submicroscópica. Además, uti-
lizando la espectroscopía de electrones Auger, se han detec-
tado segregaciones (*) de CaO en las fronteras de MgO [110]

(*) Se usa el término segregación en un sentido limitado pa-
ra describir el aumento o disminución de la concentración
observada en una región de una frontera de grano.

y mediante medidas de polarización, se ha puesto en evidencia la presencia de capas con segregación de scluto en fronteras y superficies, en espesores comprendidos entre 5 μm y 50 μm . Estos datos pueden relacionarse con las variaciones observadas por Jorgensen y Westbrook [111] en el valor de la microdureza, obtenida alrededor de las fronteras en muestras de Al_2O_3 , puesto que como se sabe, existe una notable influencia de las impurezas sobre las propiedades mecánicas [112,113], particularmente en lo que se refiere a su dureza. Digamos a este respecto, que se han encontrado valores significativos de endurecimiento en muestras de Al_2O_3 con concentraciones de N_2O (0,03% , 0,01%) MgO (0,05% , 0,1%), CaO (0,1%) y Fe_2O_3 (0,1%) observándose por el contrario un ablandamiento para concentraciones de Cr_2O_3 del 0,5% [114]; a similares resultados se ha llegado en muestras de BeO con concentraciones de MgO (0,5%) y ZrO_2 (3%) [115].

Los autores citados anteriormente [111] indican además -- que no en todas las fronteras se aprecia dicha variación, -- que está localizada en una banda de 10 μm de anchura a uno y otro lado de la frontera. Este último dato resulta muy significativo si se compara con el obtenido por nosotros de 10 μm , para la anchura de la banda brillante situada a lo largo de la subfrontera de los monocristales de MgO .

Todo lo expuesto nos hace suponer que el mecanismo responsable de la emisión preferente observada en las imágenes catodoluminiscentes de las subfronteras de los monocristales de MgO , se debe a impurezas y posibles defectos puntuales, -- puesto que como se ha visto, la anchura de la banda luminiscente que aparece a ambos lados de la subfrontera, es del -- mismo orden de magnitud que la distancia a la que diversos -- autores han detectado segregaciones de impureza en la frontera, pudiendo los defectos puntuales o sus aglomerados próxi-

mos a las dislocaciones generadas en la deformación plástica, favorecer la emisión luminosa [116], tal y como se verá en el capítulo siguiente.

Los campos asociados a las fronteras y subfronteras de grano, pueden provocar en una etapa inicial de la formación del cristal, un proceso de captura de impurezas que daría lugar a la posterior segregación de las mismas en torno a éstas, produciendo una variación en el contraste catodoluminiscente.

En el caso particular de los campos de tensiones ocurre, que en aquellas zonas en las que existe una unión de varias subfronteras de grano, el campo de tensiones asociado puede aumentar su alcance [117] lo que se traduce espacialmente en una mayor extensión de la zona de influencia de la subfrontera sobre las impurezas, lo que justifica que en esas zonas - hayamos encontrado en la imagen catodoluminiscente valores - incluso mayores a 30 μm para la anchura de la región correspondiente a la emisión preferente de luz que acompaña a determinadas subfronteras, tal y como puede verse en las Fig. - V.1 y V.2.

Otro tipo de campo asociado a la subfrontera, es el electrostático. Como es sabido [118,119], la naturaleza iónica - del MgO , tiende a la formación de potenciales de este tipo, - tanto en las superficies como en las fronteras y subfronteras de grano, que depende en gran medida de la estructura de los defectos, concentración de impurezas y temperatura del - cristal. Sólo las vacantes cargadas y no los pares de vacantes o vacantes asociadas a un átomo de soluto que formen un par neutro, serán afectados por dicho campo, produciéndose en la subfrontera una carga espacial asociada a ella.

La subfrontera junto con el campo electrostático asociado, representan en definitiva una inhomogeneidad respecto al resto del cristal, supuestamente perfecto, que perturba la estructura de bandas y que por tanto debe de afectar al comportamiento catodoluminiscente en dicha zona.

Estudios realizados por Jorgensen y Anderson [120], encuentran un aumento de la concentración de ThO_2 en una región adyacente a 50 Å de la superficie de una muestra cerámica de Y_2O_3 -10 mol % ThO , asimismo, Mistler [121] halla mediante análisis de las longitudes de difusión a través de fronteras en Al_2O_3 un valor de 75 Å. Medidas de este tipo permiten suponer que en general la carga espacial se extiende a ambos lados de las fronteras en un intervalo comprendido entre 20 Å y 100 Å, por lo que se descarta toda posible participación en el mecanismo que da lugar al contraste brillante en los laterales de la subfrontera, pero no así en la posible contribución al contraste oscuro central, del orden de 1 μm y que está en el límite del poder de resolución del M.E.B.

Las subfronteras que no dan contraste en la imagen de catodoluminiscencia ($h_1 = h_2 = g = 0$) encajan dentro de la hipótesis de un mecanismo debido a impurezas, suponiendo que no están decoradas, lo cual ratifica las observaciones de Jorgensen y Westbrook [111] de que no en todas las fronteras se aprecia un cambio en los valores de la microdureza con la distancia a la frontera.

Para aquellas subfronteras que dan un contraste similar al de bandas oscuras, se puede argüir que al no estar decoradas o ser la decoración muy pobre, la emisión en los laterales es la misma que en el resto del cristal (fondo), mientras que el contraste oscuro se puede suponer que bien se -

debe a las propias dislocaciones que forman este tipo de subfronteras, que actúan como centros de recombinación no radiativa, o bien a una clase de mecanismo más complicado, como el que suponen Tasker y Stoneham [122] para la atenuación -- (quenching) de la luminiscencia en semiconductores con defectos cargados. Estos autores suponen que los campos internos del cristal pueden ser lo suficientemente grandes como para influir en las propiedades del material. Encuentran, según sus cálculos, que la concentración efectiva de centros luminiscentes disminuye al aumentar la densidad de impurezas cargadas por encima de un valor determinado (en su caso $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Además, suponen que los campos eléctricos producen -- una variación espacial en la concentración de centros luminiscentes efectivos, produciéndose en particular un empobrecimiento alrededor de las dislocaciones, que causarían las regiones oscuras observadas en estudios microscópicos.

En este caso, la influencia del campo eléctrico asociado a la subfrontera, desempeñaría un papel decisivo en el contraste oscuro obtenido en la imagen catodoluminiscente.

5.2 FRONTERAS DE GRANO EN POLICRISTALES DE GaP.

5.2.1 Contraste de la imagen catodoluminiscente en fronteras de GaP.

Análogamente a lo que se observaba en la imagen catodoluminiscente de las superficies de MgO, en las de GaP se aprecian también diversos contrastes de carácter microscópico, de los que una buena parte son debidos a defectos de la red y el resto a otros factores como inhomogeneidades en la distribución de impurezas, defectos de pulido (arañazos), etc. Para su identificación, hemos utilizado el ataque químico selectivo y la microscopía óptica con luz polarizada (véase



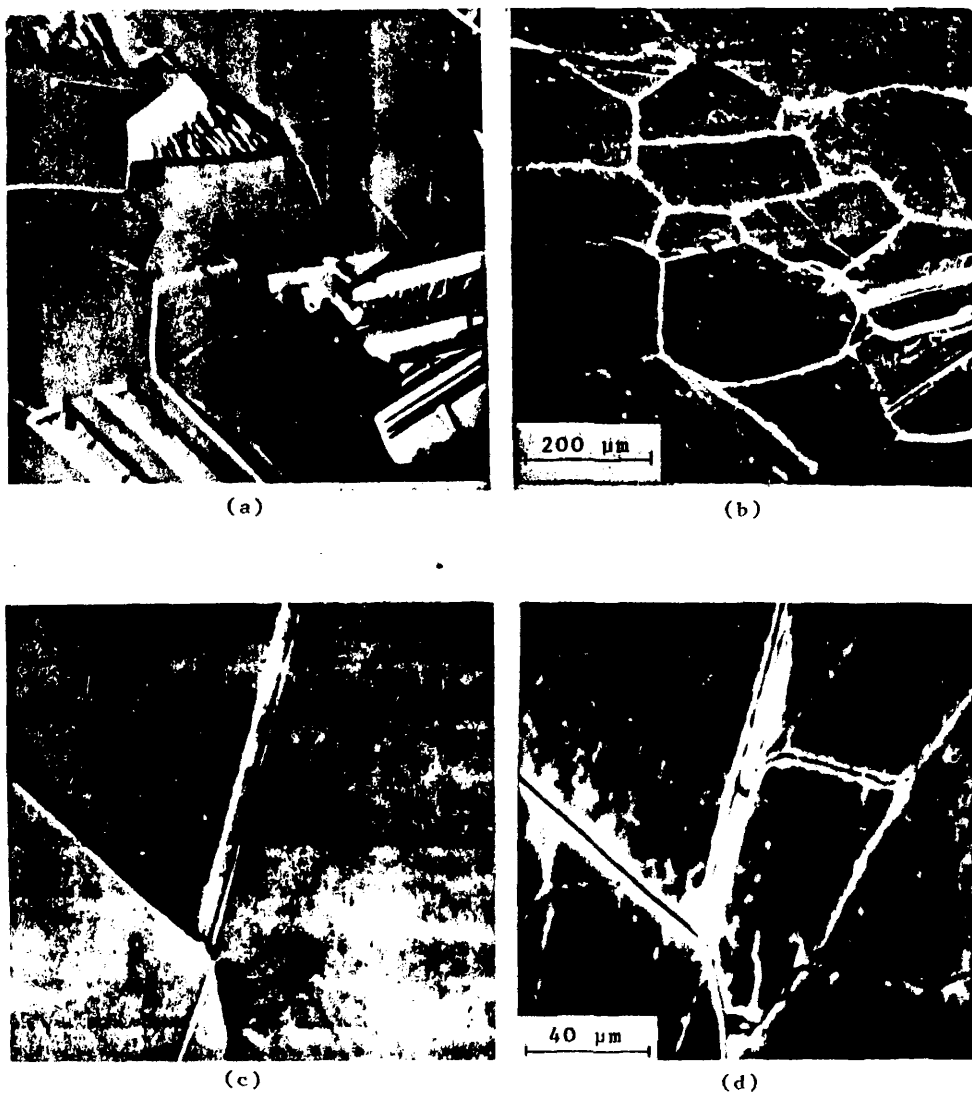


Fig. V.10 Muestras de GaP policristalino atacadas químicamente y observadas:
 a) y c) En el modo emisorio del M.E.B.
 b) y d) En el modo catodoluminiscente.

apartados 3.4 y 3.6 respectivamente). De esta manera se han podido identificar las fronteras de grano (Fig. V.10) como líneas oscuras con bandas laterales brillantes, que se asemejan al contraste de las subfronteras decoradas de MgO.

De manera similar a como se caracterizó el contraste CL de las subfronteras en MgO, se ha procedido para caracterizar el contraste CL de las fronteras de los policristales de GaP, utilizando la imagen dada en la "modulación y", y midiendo los parámetros a, b, g y h (Fig. V.4).

Así pues, el perfil de intensidades es cualitativamente análogo al que se observa en la Fig. V.3 para un cristal de MgO, siendo la anchura de la zona luminosa de unas 8 μm , y permaneciendo más o menos constante sin apreciarse grandes variaciones de unos puntos a otros de la frontera, salvo en aquellos lugares que son unión de más de dos fronteras y -- que además, forman parte de los granos más pequeños.

Como se puede ver en las microfotografías de la Fig. V.10, la superficie de la muestra aparece dividida en zonas con -- forma poligonal, cada una de las cuales corresponde a la superficie de un grano con distinta orientación cristalográfica que sus vecinos. Debido al ataque químico selectivo que -- modifica la topografía de la superficie, algunas fronteras -- se pueden observar en la imagen dada en el modo emisorio (Fig. V.10 a y c), no obstante, la imagen catodoluminiscente (Fig. V.10, b y d) permite una visión mejor del conjunto de granos.

En las fronteras de grano pertenecientes a muestras que han sido previamente deformadas, se ha observado que el entorno de la frontera emite con mayor intensidad que en las -- correspondientes a muestras sin deformar. Lo que en otras palabras significa, que existe un aumento del contraste de las

primeras con respecto a las segundas, ya que como se verá, el contraste viene influido por la temperatura de deformación.

En todas las muestras observadas, las fronteras se ofrecen en la imagen de catodoluminiscencia dando un contraste como el descrito, o bien, mostrándose simplemente como una línea brillante, no apareciendo fronteras semejantes a franjas oscuras o que no den lugar a contraste, como ocurría en las subfronteras de los monocristales de MgO.

5.2.2 Estudio de la variación del contraste con i_h y E_0 .

Al igual que en MgO, se ha estudiado la variación del contraste de la imagen catodoluminiscente de las fronteras, con la corriente y la energía del haz, que equivale, como se ha visto, a estudiar la variación de los parámetros a, b, g y h (que caracterizan el perfil de intensidades obtenido en la imagen de "modulación y" con la corriente y la energía del haz).

Previamente, y por los mismos motivos expuestos en el apartado (5.1.2) se ha calibrado la relación i_h/i_a para unas condiciones de observación fijas e independientes del haz de electrones; encontrándose que permanece constante para dichas condiciones experimentales.

Para ver como influye la corriente del haz sobre los parámetros a, b, g y h se ha procedido a fijar un potencial acelerador fijo de 26 KeV y a variar la intensidad de la corriente del haz. El bajo rendimiento luminiscente del GaP respecto al MgO, unido a la baja eficiencia del sistema colector de fotones, nos ha limitado el rango de intensidades de corriente absorbida al intervalo comprendido entre $11 \cdot 10^{-7}$ A y

5.10^{-7} A. En la tabla V.2 resumimos en forma de valores medios los resultados obtenidos al medir los parámetros a, b, g y h al ir variando la intensidad de la corriente para una energía de los electrones del haz de 26 KeV en donde $\bar{h} = (h_1 + h_2)/2$; $\bar{a} = (a_1 + a_2)/2$ y $\bar{b} = (b_1 + b_2)/2$.

TABLA V.2

i_a (A)	i_h (A)	\bar{h} (u.a.)	g (u.a.)	\bar{a} (μ m)	\bar{b} (μ m)
11.10^{-7}	$2,5.10^{-6}$	0,90	0,5	8,0	1,1
9.10^{-7}	$1,1.10^{-6}$	0,70	0,5	7,5	1,2
8.10^{-7}	1.10^{-6}	0,67	0,5	7,2	1,0
5.10^{-7}	7.10^{-7}	0,40	0,4	7,1	

El contraste disminuye con la intensidad de la corriente de excitación para valores comprendidos entre $2,5.10^{-6}$ A y 7.10^{-7} A, para esta última intensidad de la corriente, la imagen catodoluminiscente de la frontera aparece como una franja brillante con poco contraste (Fig. V.11). Los parámetros

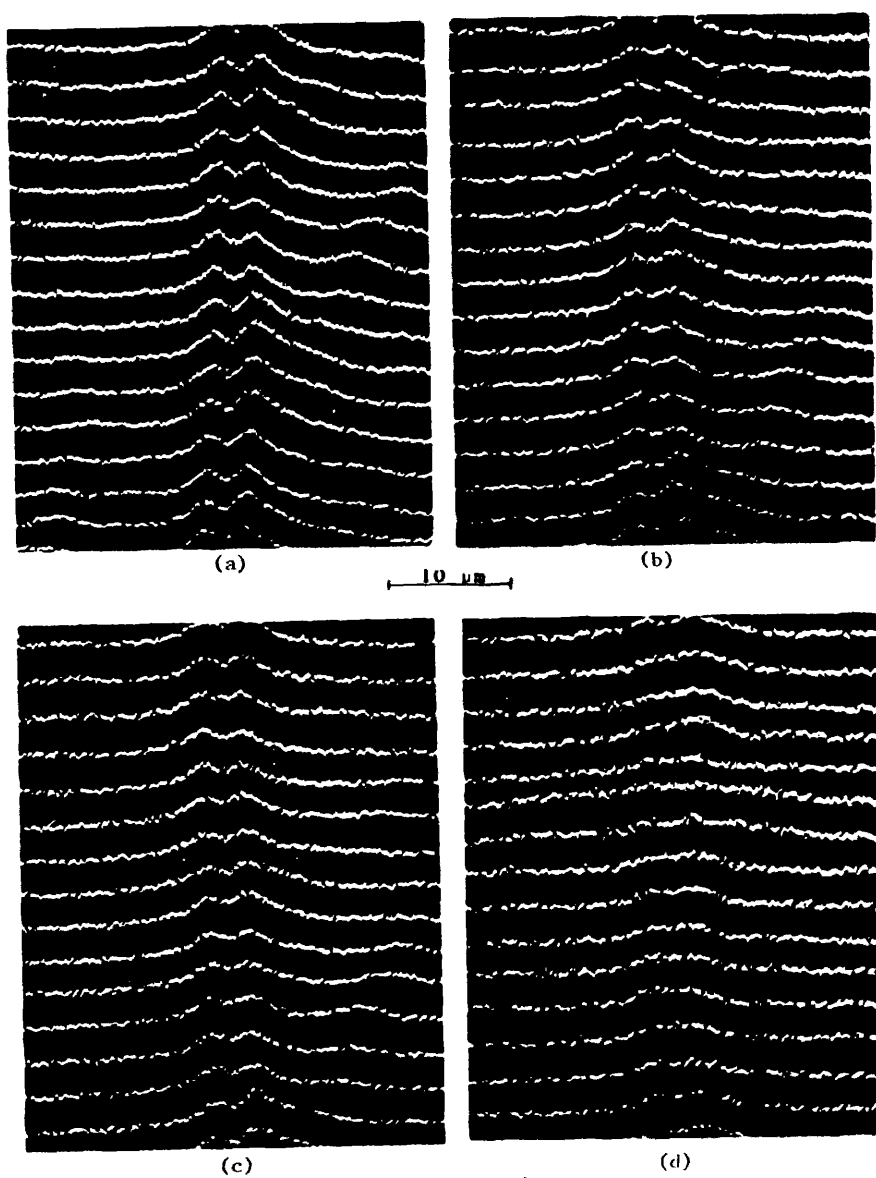


Fig. V.11 "Modulación y" de la señal CL correspondiente a una frontera de GaP para una energía del haz de 26 KeV y distintas intensidades de la corriente absorbida.

- a) $11 \cdot 10^{-7}$ A.
- b) $9 \cdot 10^{-7}$ A.
- c) $8 \cdot 10^{-7}$ A.
- d) $5 \cdot 10^{-7}$ A.

tros a y b que dan idea del alcance de la emisión preferente, permanecen cuasi constantes, debiéndose las fluctuaciones a diversos factores, tales como errores de medición obvios, en los que las imprecisiones de las medidas vendrían dadas por los solapamientos de la señal e indeterminaciones de las zonas límites (que dependen del nivel de excitación), otro factor sería la disminución del poder de resolución, -- producido por un aumento del diámetro del haz sobre la muestra, ya que como se vió en el apartado 2.3.1, dicho diámetro varía con la intensidad de la corriente del haz elevada a $3/8$. De ahí que en la Tabla V.2 se aprecie una ligera disminución (menor que $1 \mu m$) en el valor medio del parámetro a con la intensidad del haz.

Para dar una explicación que aclare el comportamiento - luminiscente en las fronteras de grano con la intensidad de corriente del haz, necesitamos recurrir, como en el caso -- homólogo de las subfronteras de grano en muestras de MgO , a dos mecanismos luminiscentes que se comporten de distinta - manera a partir de un determinado nivel de excitación. Así, el mecanismo que da lugar a la emisión de la zona central, - se saturaría para corrientes del haz mayores a $10^{-7} A$, dismi - nuyendo la emisión rápidamente para valores menores que $10^{-7} A$; entendiendo que se llega a una saturación en la emisión luminosa cuando se ha alcanzado un estado de equilibrio entre el número de centros que son excitados y desexcitados - por unidad de tiempo. Mientras que el mecanismo que actua -- ría en los laterales de la frontera, daría lugar a una emisión luminosa cuya intensidad variaría con la m -ésima potencia de la corriente del haz (ver apartado 2.4.1).

La medida de los parámetros a, b, g y h para una intensidad de corriente constante e igual a $8.10^{-7} A$ y distintos valores del potencial acelerador, E_0 , nos ha proporcionado, co

mo en los casos precedentes, información acerca de los cambios en la intensidad de catodoluminiscencia, cuando la energía de los electrones varía desde 20 KeV a 30 KeV. La elección de la corriente de excitación se ha efectuado siguiendo el criterio de máxima resolución y máxima emisión luminosa, que como se ha descrito, se restringen mutuamente, motivo por el cual no se ha escogido la mayor intensidad del haz que se puede conseguir con el M.E.B. ($\sim 10^{-6}$ A), puesto que entonces se reduce sensiblemente el poder de resolución.

Bajo estas condiciones, se observa que el contraste disminuye cuantitativamente al aumentar el potencial acelerador, aunque cualitativamente permanece constante.

Esta disminución se refleja en las medidas obtenidas de los parámetros h y g , de manera que para el primero de ellos, tan solo existe una ligera tendencia a aumentar con la energía de los electrones del haz (Fig. V.12.a) mientras que para el segundo, g , que define la altura del mínimo central, el aumento con la energía del haz es mucho más ostensible, tal y como se muestra en la gráfica de la Fig. V.12.b .

Para interpretar estos resultados nos hemos basado, como en el caso de las subfronteras de MgO, en las variaciones que experimenta el volumen de interacción al variar la energía del haz. Para lo cual, se ha supuesto que dicho volumen está representado por aquellos puntos del material en donde la distribución $D(z,r)$, definida por la ec. (4.6), toma valores mayores que la energía necesaria para crear un par electrón-hueco, que en el GaP es de 8 eV [98]. El aumento de dicho volumen al aumentar la energía del haz de electrones, debe traducirse lógicamente en un aumento de la intensidad de catodoluminiscencia, puesto que ésta es función del número de pares creados (ec. (2.27)).

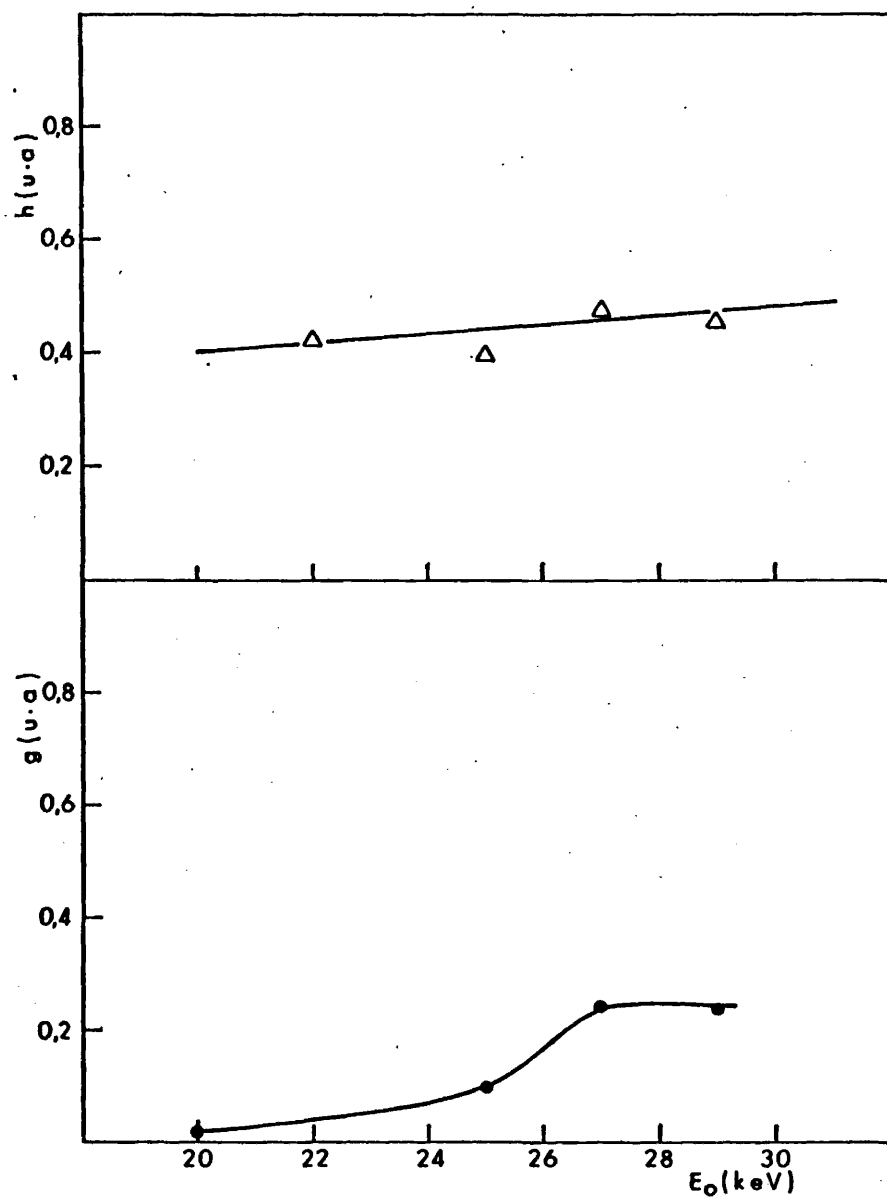


Fig. V.12 Variación de los parámetros h y g (en unidades arbitrarias) con la energía del haz de electrones E_0 (KeV).

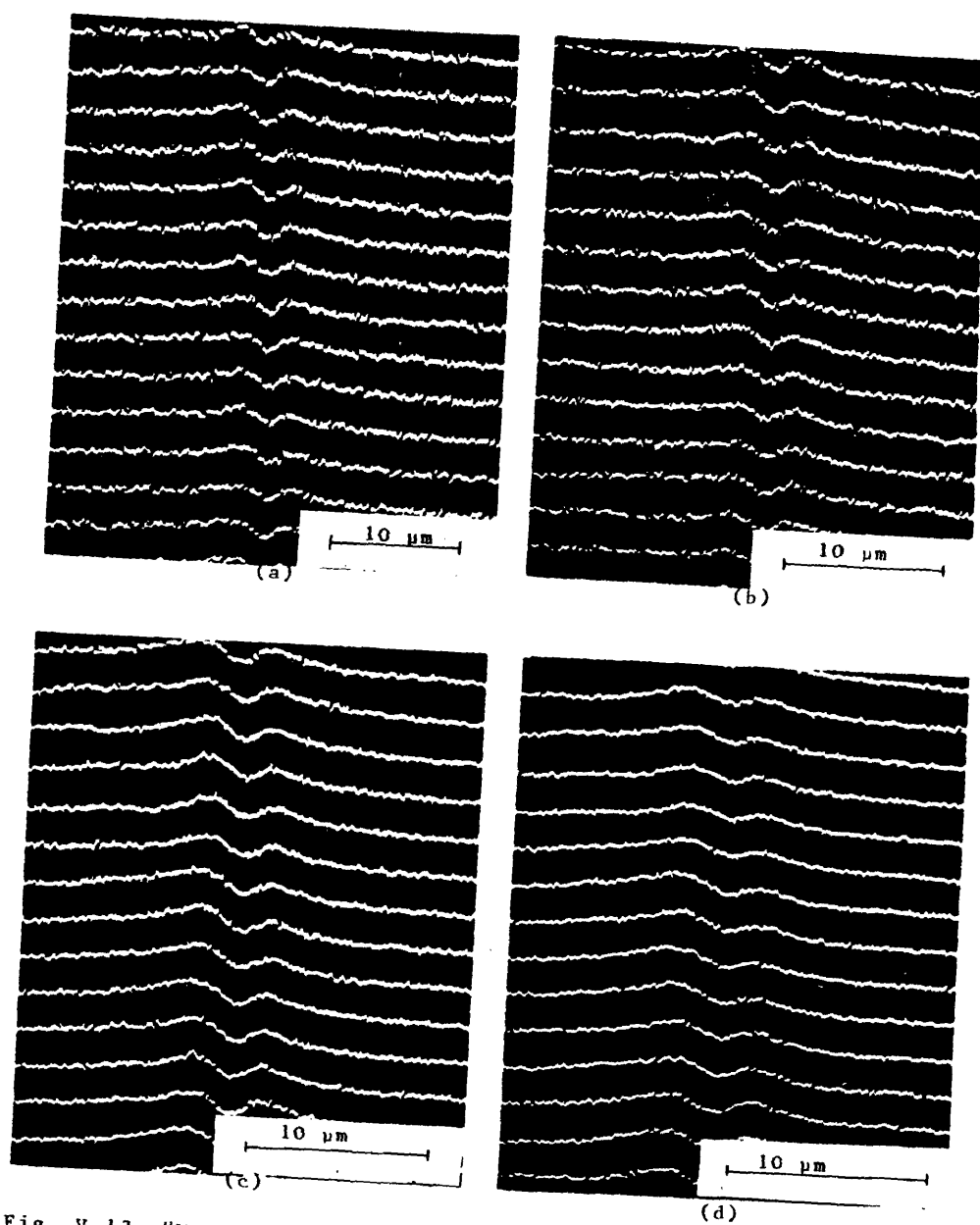


Fig. V.13 "Modulación y" de la señal CL correspondiente a una frontera de grano de GaP para una corriente de excitación de $8 \cdot 10^{-7}$ A y distintas energías del haz.
 a) 20 KeV. b) 25 KeV. c) 27 KeV. d) 28 KeV.

El hecho de que el parámetro h crezca mucho más despacio en las fronteras de GaP que en las subfronteras de MgO, lo interpretamos como debido a que el rendimiento cuántico, η , correspondiente al mecanismo implicado en la luminiscencia, en el primero es menor que en el segundo.

La rápida variación del parámetro g respecto al h , cabe juzgarla como una disminución del poder de resolución, más que como un fuerte aumento de la intensidad de catodoluminiscencia en la zona, que justificaría la observación de algunas fronteras como líneas brillantes. La otra hipótesis supondría una variación gradual en el rendimiento catodoluminiscente con la profundidad, cosa que a nuestro juicio, resulta poco probable y difícil de mantener.

5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión.

Como ya hemos expuesto en el apartado 5.1.4, la presencia de un gradiente en la concentración de impurezas y defectos puntuales a ambos lados de las subfronteras en muestras monocristalinas de MgO, da lugar a un contraste catodoluminiscente característico, que es muy similar al obtenido en las muestras policristalinas de GaP. Este hecho, unido a la escasez de datos existentes sobre el tema y a que resultan en ocasiones difícilmente comparables, (puesto que como es sabido la presencia de defectos estructurales en este tipo de materiales, depende en gran medida de las condiciones en que se ha crecido, se ha dopado e incluso de la historia térmica que posea), nos ha animado a investigar el entorno de las fronteras de grano en GaP mediante una técnica de alta resolución, como es el caso de la microscopía electrónica de transmisión (M.E.T.).

Las muestras, una vez adelgazadas suficientemente en su

parte central, tal como hemos descrito en el apartado 3.5.1, fueron examinadas en el M.E.T. A pesar del ataque preferente del agua regia en determinados granos, se han conseguido muestras en las que los espesores de los granos a uno y otro lado de la frontera, son lo suficientemente pequeños para - que aparezcan transparentes a los electrones del haz (con - energía de 100 KeV).

Las zonas que mejor se han pulido y que por tanto se observan mejor en el M.E.T., corresponden a granos con direcciones cristalográficas [001] [011] [121].

En las microfotografías de las Fig. V.14 y Fig. V.15, - se muestran algunas de las fronteras de grano observadas. - Se ha puesto especial cuidado en visualizar posibles agregados de defectos puntuales, precipitados u otro tipo de defectos estructurales en un entorno de 20 μm alrededor de ellas.

Mediante inclinaciones y giros adecuados de la muestra, - se han conseguido diversas condiciones dinámicas de difracción, que como es sabido, ofrecen en la región próxima a la parte oscura de las franjas de espesor de primer orden, las mejores condiciones de visibilidad de los aglomerados de defectos puntuales. Asimismo, se ha empleado la técnica del - haz débil (como técnica de alta resolución) consistente fundamentalmente en formar la imagen con la reflexión $-\vec{g}$ o $+\vec{g}$ estando excitada la $+\vec{g}$ o $+3\vec{g}$ respectivamente.

A pesar de las precauciones tomadas y del uso de la técnica del haz débil, no hemos visto mayor número de defectos estructurales en el entorno de la frontera que en otras regiones no fronterizas de la muestra.

Como ya dijimos con anterioridad, la deformación plástica

123



(a)



(b)

Fig. V.14 Microfotografías de fronteras de grano en muestras de GaP no deformado, obtenidas por M.E.T.

124



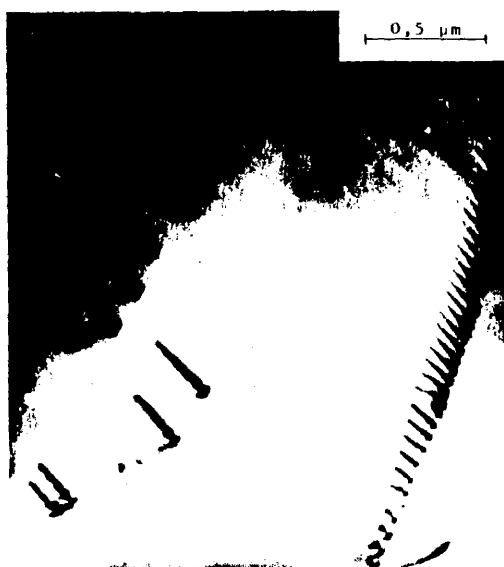
(a)



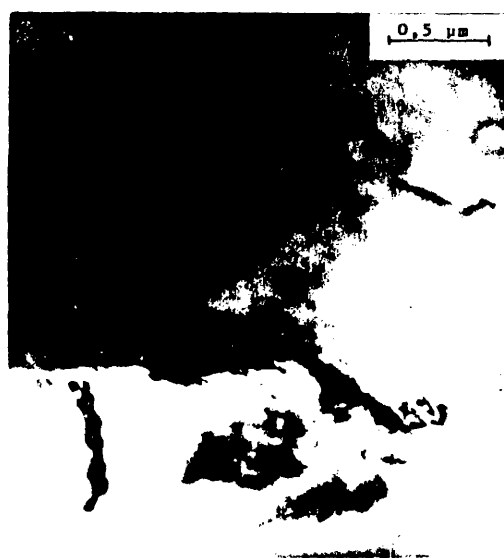
(b)

Fig. V.15 Frontera en una muestra de GaP no deformado, observada por M.E.T. en la que no se ven defectos en las proximidades.
a) Vista general.
b) Detalle.

125



(a)



(b)

Fig. V.16 Microfotografías de distribuciones típicas de dislocaciones en muestras de GaP deformado plásticamente un 3%.

ce produce nuevos defectos estructurales (defectos puntuales, dislocaciones...) en la muestra. En efecto, las muestras deformadas observadas por el M.E.T., presentan mayor cantidad de defectos, fundamentalmente dislocaciones (Fig. V.16) y en particular alrededor de la frontera de grano. Encontrándose que en torno a algunas fronteras, existen bajas concentraciones visibles de aglomerados de defectos puntuales, -- del mismo modo, se han visto (Fig. V.16) apilamientos de -- dislocaciones igualmente espaciados, que dan lugar a subfronteras de grano de bajo ángulo.

5.2.4 Microscopía óptica con luz polarizada.

Puesto que la presencia de impurezas y otros defectos de la red en una región próxima a la frontera de grano, puede -- resultar favorecida en una etapa inicial del proceso de formación del cristal, por los campos de tensiones asociados a las mismas, y puesto que este hecho puede a su vez estar implicado en los procesos preferentes de emisión luminosa en torno a la frontera, resulta de interés obtener información acerca de los campos de tensiones asociados a las fronteras.

Una técnica que permite poner de manifiesto estos campos de tensiones con gran resolución en muestras policristalinas de GaP, es precisamente la microscopía óptica con luz polarizada, ya que como indicábamos en el apartado 3.6, los campos de tensiones pueden provocar la aparición de un fenómeno de birrefringencia.

Las imágenes de las fronteras que se obtienen mediante -- esta técnica (con polarizadores cruzados), muestran que la -- mayoría de las fronteras aparecen como líneas oscuras (Fig. V.17.a) mientras que el resto (la minoría) aparecen como líneas formadas por cadenas de puntos, tal y como se puede --

127

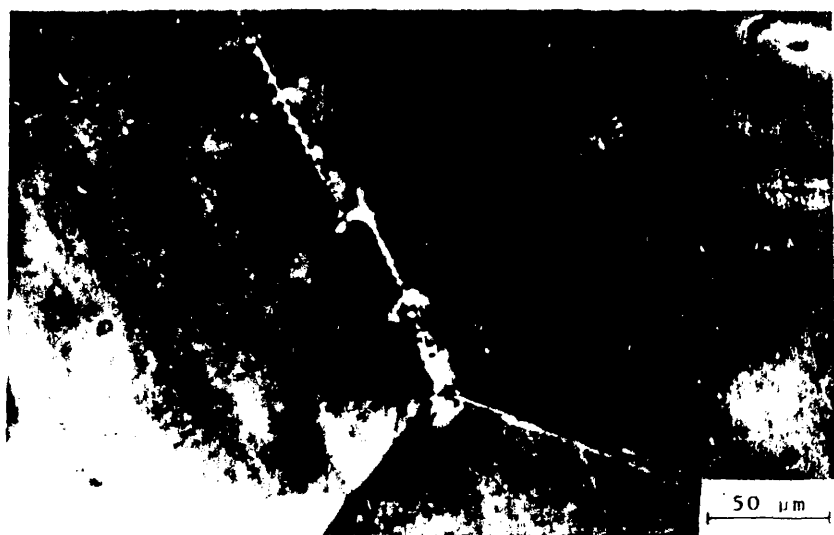


Fig.V.17 Imágenes de fronteras de grano de cristales de GaP sin deformar, obtenidos mediante M.O. con luz polarizada.

12767



(a)



(b)

Fig. V.18 (a) y (b). Contraste debido a los campos de tensiones asociados a las fronteras de grano de muestras de GaP sin deformar, visto con M.O. con luz polarizada.

apreciar en la microfotografía de la Fig. V.17.b.

Se ha encontrado que en algunas fronteras se puede extinguir o cambiar el cntraste de oscuro a brillante (*) y viceversa, girando adecuadamente la muestra alrededor del eje óptico del sistema.

Ocasionalmente, se han observado en zonas restringidas - de alguna frontera, inhomogeneidades ópticas, que aparecen - en forma de una granulación, tal y como se muestra en la Fig. V.18.a. Enfocando en la misma zona, pero en un plano interior a la muestra, se ve que dichas inhomogeneidades no desaparecen.

En las uniones de dos o más fronteras, se suele apreciar un aumento del contraste (Fig. V.18.b) debido a una fuerte - variación de la birrefringencia en dicha zona, causada por - los campos de tensiones y deformaciones.

5.2.5 Microanálisis de rayos-X

Análogamente a como se realizaron los microanálisis de - rayos-X en las subfronteras de MgO, se han llevado a cabo -- los microanálisis de rayos-X en fronteras de grano de GaP y en un entorno alrededor de ellas.

Se ha pretendido detectar concentraciones de impurezas de

(*) Cuando se ilumina con luz blanca, ocurre que si el retraso para cada longitud de onda del espectro es menor que $\lambda/2$, por ejemplo: 2000 Å, se puede producir un desfase - del azimut de vibración de la luz de todas las longitu--des de onda en una dirección que pueda transmitir el analizador y como consecuencia, la muestra aparece brillan--te y de color blanco, pero no coloreada.

As y Cu mediante imagen, línea y punto, sin que en ninguno de los tres casos hayamos podido poner de manifiesto concentraciones suficientemente altas, que pudieran ser detectadas mediante la microsonda, lo cual era de esperar, en cierto modo, si se tiene en cuenta los bajos porcentajes de impureza que tienen las muestras del orden de 1 P.P.m. para As y de 0,05 P.P.m. para el Cu. Sin embargo, pensamos que - podría haber una fuerte inhomogeneidad en su distribución, - produciéndose un aumento apreciable de la concentración en y alrededor de la frontera de grano.

5.2.6 Análisis y discusión del contraste CL de las fronteras de grano en GaP.

Las observaciones sobre la catodoluminiscencia en torno a las fronteras de grano en general, es más bien escasa, debido probablemente a que la mayor parte de las investigaciones llevadas a cabo con esta técnica, se circunscriben a se miconductores monocristalinos y capas epitáxicas que forman parte de diodos luminiscentes (L.E.D.) que como es bien sabido, tienen un gran interés tecnológico.

La escasez de datos sobre el tema, nos ha movido a dedicar este apartado a analizar y discutir con detalle el con traste observado en la imagen catodoluminiscente de las fron teras de grano (en muestras policristalinas de GaP). Para - ello, utilizaremos los datos obtenidos en las diversas téc nicas empleadas, unidos a las observaciones realizadas en - semiconductores por otros investigadores. De esta manera, - esperamos poder establecer cuales son los posibles mecanismos que actúan en las fronteras de grano de GaP y sus zonas adyacentes y que dan lugar al contraste catodoluminiscente ya descrito en anteriores apartados.

Mediante análisis de la señal catodoluminiscente producida en un M.E.B., Menninger y Col. [99,100], han investigado el comportamiento catodoluminiscente de distintos cristales de GaP dopados con Se ($\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) S ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y -- N (~ 2 a $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), así como sin dopar intencionadamente -- ($\text{Zn} \leq 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\text{S} \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y $\text{N} \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). En todos estos cristales, las imágenes catodoluminiscentes de las -- fronteras y subfronteras de grano a temperatura de $T = 90 \text{ K}$ y $T = 300 \text{ K}$, aparecen siempre como líneas oscuras, justificando este contraste como debido a que las dislocaciones -- que forman parte de las fronteras actúan como centros de re combinación no radiativa, a la vez que su gran densidad imposibilita la resolución individual, dando lugar a que las imágenes tengan apariencia de líneas continuas.

Este mismo grupo de investigadores [101] estudian la estructura real de los cristales de $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{P}$ ($0,5 < x < 0,7$) para lo cual emplean el M.E.T. y M.E.B. En el modo catodoluminiscente de este último, observan líneas oscuras, cuya intensidad luminosa respecto al resto del cristal disminuye -- de un 10% a un 50% identificándolas mediante M.E.T. como -- subfronteras de grano. En el espectro de catodoluminiscencia, se observa un desplazamiento en los picos de emisión, -- producido probablemente por el campo de tensiones y deformaciones que subsisten en el cristal después de su formación.

Bensahel y Col. [102,103] estudian en cristales de ZnTe, (semiconductores del grupo II-VI) con ayuda del M.E.B. modo catodoluminiscente, la difusión de litio y la segregación -- de impurezas durante procesos de recocido y templado. Las -- fronteras y subfronteras de grano, aparecen como líneas oscuras, pudiendo variar su contraste en aquellas zonas situadas bajo la superficie expuesta a la fuente de litio (una -- gota de NO_3Li) apareciendo entonces las fronteras y subfron

terras rodeadas por áreas más brillantes. Mediante análisis -espectral de la fotoluminiscencia, deducen que el aumento de la emisión, está ligado a un aumento en la concentración de aceptores $-b = Li_{Zn}$ (par b-b). En general, observan que los recocidos tienden a disminuir el contraste.

Brümer y Schreiber [105,106] han investigado la catodoluminiscencia de las dislocaciones y subfronteras de grano - en CdS con un M.E.B., encontrando que el contraste de la ima gen catodoluminiscente de las subfronteras de grano, depende del tratamiento térmico dado al cristal, que a su vez modifi ca el grado de decoración del defecto. La subfrontera no decorada da un contraste oscuro que se modifica con el recocido del cristal, apareciendo entonces a lo largo de la línea oscura, una zona brillante cuya intensidad es variable y que aumenta con el tiempo y la temperatura. Consideran que el -- efecto se debe a la influencia de los defectos puntuales que decoran la subfrontera.

Por tanto, no se puede hablar en general de un contraste catodoluminiscente característico de las fronteras, puesto - que como acabamos de ver, éste varía de un cristal a otro, - dependiendo fundamentalmente de los tratamientos previos a - los que se haya sometido el cristal en cuestión (dopado, recocido, ...).

No obstante, creemos que la emisión luminosa preferente observada a ambos lados de la frontera, es debida al grado - de decoración y al tipo de impureza que la decora. Esta hipó tesis encajaría con los resultados que hemos obtenido emplean do distintas técnicas y con las experiencias que acabamos de describir, correspondientes a otros investigadores.

Veámoslo con más detalle analizando los resultados obteni dos.

En el apartado 5.2.1 hacíamos mención al hecho de que - en los cristales deformados, se observaba un aumento de la intensidad catodoluminiscente preferente situada a ambos la dos de la frontera. Lo cual se explica a la luz de la hipótesis formulada de la manera siguiente:

Puesto que hasta llegar a la temperatura de $\sim 900^{\circ}\text{C}$ a la que deformamos las muestras y enfriar hasta volver a alcanzar la temperatura ambiente, se tarda aproximadamente una hora, queda claro que la muestra sufre inevitablemente en el proceso de deformación un corto recocido, cuyos efectos se traducen en una difusión de defectos (en especial defectos puntuales) hacia la frontera, que actúa, en algunos casos, como sumidero de los mismos. Por lo tanto, una vez que la muestra esté a temperatura ambiente, las fronteras habrán alcanzado un mayor grado de decoración que antes de la deformación, lo que desde el punto de vista catodoluminiscente y según nuestra hipótesis, debe de repercutir en una variación de la I_{CL} , que en el caso de los policristales de GaP estudiados es creciente como ya apuntábamos.

Las observaciones realizadas con el M.E.T. en muestras deformadas y no deformadas en y alrededor de las fronteras, nos conducen una vez más hacia la hipótesis de que la frontera, de estar decorada, lo estaría por impurezas segregadas y por defectos puntuales, o aglomerados de estos. En cualquier caso, el tamaño de estos defectos no sobrepasaría las dimensiones requeridas para poder ser resueltos mediante la microscopía electrónica de transmisión.

Fundamentalmente, los defectos visibles que aparecen en los alrededores de la frontera, son dislocaciones, pero en cantidades tan escasas como en el resto del cristal, lo que nos hace suponer que la influencia no es decisiva en el ren

dimiento de la catodoluminiscencia integral de las zonas -- contiguas de las fronteras. No se observa, utilizando el M. E.T., ninguna variación del contraste de los defectos digna de mención ni de microprecipitados.

Las observaciones realizadas mediante la M.O. con luz - polarizada, no parecen estar en desacuerdo con los razona-- mientos hechos hasta el momento, referentes a la presencia alrededor de la frontera de impurezas segregadas y de defec-- tos puntuales.

En zonas como la unión de dos o más fronteras de grano, se observa un aumento del contraste claro-oscuro (Fig. V.18. b) que denuncia la presencia de un campo de tensiones, lo - que corrobora una vez más la hipótesis planteada, al expli-- car por qué aumenta la intensidad de catodoluminiscencia en estas zonas, ya que los campos de tensiones, tal y como apun-- tábamos en 5.1.4, pueden provocar en una etapa inicial de - la formación del cristal, un proceso de captura de impurezas y defectos puntuales.

En resumen, todo parece indicar que los responsables de la emisión catodoluminiscente en las zonas contiguas a las fronteras de grano en GaP, son las segregaciones de impure-- zas y defectos puntuales, aumentando o disminuyendo la in-- tensidad luminosa emitida según el grado de decoración y -- los tipos de impurezas y defectos puntuales.

En los cristales de GaP, la ausencia de un centro de si-- metría en su estructura cristalina, provoca en las fronte-- ras de grano cuatro tipos de enlaces imperfectos o erróneos [48] con un carácter significativamente eléctrico, que po-- dría explicar el contraste oscuro observado en la imagen ca-- todoluminiscente de las fronteras de este material. A este

respecto, los cálculos realizados por Landwehr y Handler -- $|123|$ sobre la variación de la carga espacial con la distancia a la frontera, excluyen la posibilidad de que estos campos eléctricos, participen de forma eficaz en la luminiscencia de las zonas adyacentes a ésta, puesto que los mencionados autores encuentran que el 90% de la distribución espacial de la carga a ambos lados de la frontera, tiene una anchura de 140 \AA , siendo bastante mayor la zona de emisión -- preferente observada en las fronteras, $\sim 16 \mu\text{m}$ (ver tabla V. 2, parámetro a).

Cuando en un policristal dos monocristales vecinos están girados uno respecto a otro un ángulo pequeño θ , ($0,1^\circ < \theta < 5^\circ$) la frontera entre ambos suele estar formada por un conjunto de dislocaciones dispuestas paralelamente e igualmente espaciadas. Este es el caso de la mayor parte de las fronteras observadas por el M.E.T. en nuestras muestras de GaP policristalino.

Una frontera de grano de este tipo se puede considerar como una superficie interna $|123|$ puesto que hay similitudes entre los enlaces libres internos (dangling bonds) y los externos de la superficie real del sólido. Sin embargo, la diferencia más importante entre ellas, es que mientras la superficie real (o externa) del sólido puede reaccionar con el ambiente, pudiéndose producir una adsorción de impurezas (átomos o iones), que darían lugar a la formación de unos estados superficiales que suelen disponerse en la banda prohibida del material, la superficie interna no lo puede hacer. Para salvar este inconveniente y poder seguir -- manteniendo la semejanza entre la frontera de grano bidimensional y la superficie real del sólido, habrá que considerar a la frontera como una superficie perfectamente limpia en el seno de una región con ultra alto vacío.

Una vez fijada esta semejanza, podemos considerar los resultados obtenidos sobre la distribución de la carga espacial en superficies de semiconductores. A este respecto, cabe señalar los resultados obtenidos por Handler y Portnoy [124] que miden cuidadosamente en condiciones de ultra alto vacío, la conductividad de la superficie. Según dichos autores la distorsión de las bandas de conducción y de valencia, provocadas en un entorno de la frontera de grano, alcanzan a zonas situadas a distancias de $\sim 0,5 \mu\text{m}$, a un lado y otro de la frontera.

Comparando esta distancia con la anchura de la línea oscura de la imagen catodoluminiscente de las fronteras de grano en GaP, caracterizada por el parámetro b de la Tabla V.2, se observa que ambas distancias son prácticamente iguales ($\sim 1 \mu\text{m}$). Esto nos hace suponer que el contraste oscuro de la frontera de grano, está estrechamente ligado a los campos eléctricos inherentes a las fronteras. Otro argumento que nos hace mantener esta hipótesis, son los cálculos realizados por Tasker y Stoneham [122], de los que ya hicimos mención en el apartado 5.1.4.

5.3 OTROS DEFECTOS.

5.3.1 Dislocaciones en MgO, contraste Cl. Discusión de los resultados e interpretación.

Como ya apuntábamos al iniciar este capítulo, la emisión catodoluminiscente no es uniforme en todo el cristal, produciéndose por lo general en la zona en que existe un defecto de la red cristalina, una variación de la catodoluminiscencia respecto al resto de la red.

Uno de estos defectos estructurales que pueden visualizarse

en el M.E.B. (modo CL) son las dislocaciones, ya que en la mayoría de los casos provocan en sus zonas de influencia una variación de la intensidad catodoluminiscente (Fig. V.19).

Dado que no existen observaciones previas sobre el contraste catodoluminiscente a que dan lugar las dislocaciones en las imágenes obtenidas por el M.E.B. (modo CL), hay que utilizar una técnica auxiliar bien conocida que revele su posición, para de este modo poder atribuir las variaciones de emisión luminosa que se encuentren en dicha posición a las dislocaciones correspondientes. Una vez bien determinado el contraste se podría identificar a posteriori las dislocaciones por su contraste catodoluminiscente (pero según veremos más adelante esto no será posible).

El método seguido para identificar el lugar de emergencia de una dislocación en las superficies (100) de nuestros monocristales de MgO, ha sido el ataque químico selectivo, ya que como hacíamos mención en el apartado 5.1.1., esta técnica está bien estudiada para este tipo de cristales, ofreciendo la ventaja sobre otras técnicas (M.E.T., Topografía de rayos X, ...) de que es posible observar el pocito producido por el ataque químico, mediante el modo emisorio del M.E.B. a la vez que en el modo catodoluminiscente se observan las posibles variaciones de emisión luminosa en la misma zona, resultando el proceso de identificación fácil y rápido.

De esta manera hemos podido observar que la emisión luminosa asociada a las dislocaciones en MgO, no es la misma para todas ellas, apareciendo algunas claramente visibles pero con contrastes diferentes, mientras que otras no son visibles debido a que no hay variación de la intensidad de emisión -- con respecto a la del fondo (contraste nulo). La mayoría de las dislocaciones visibles se observan en la imagen catodolu

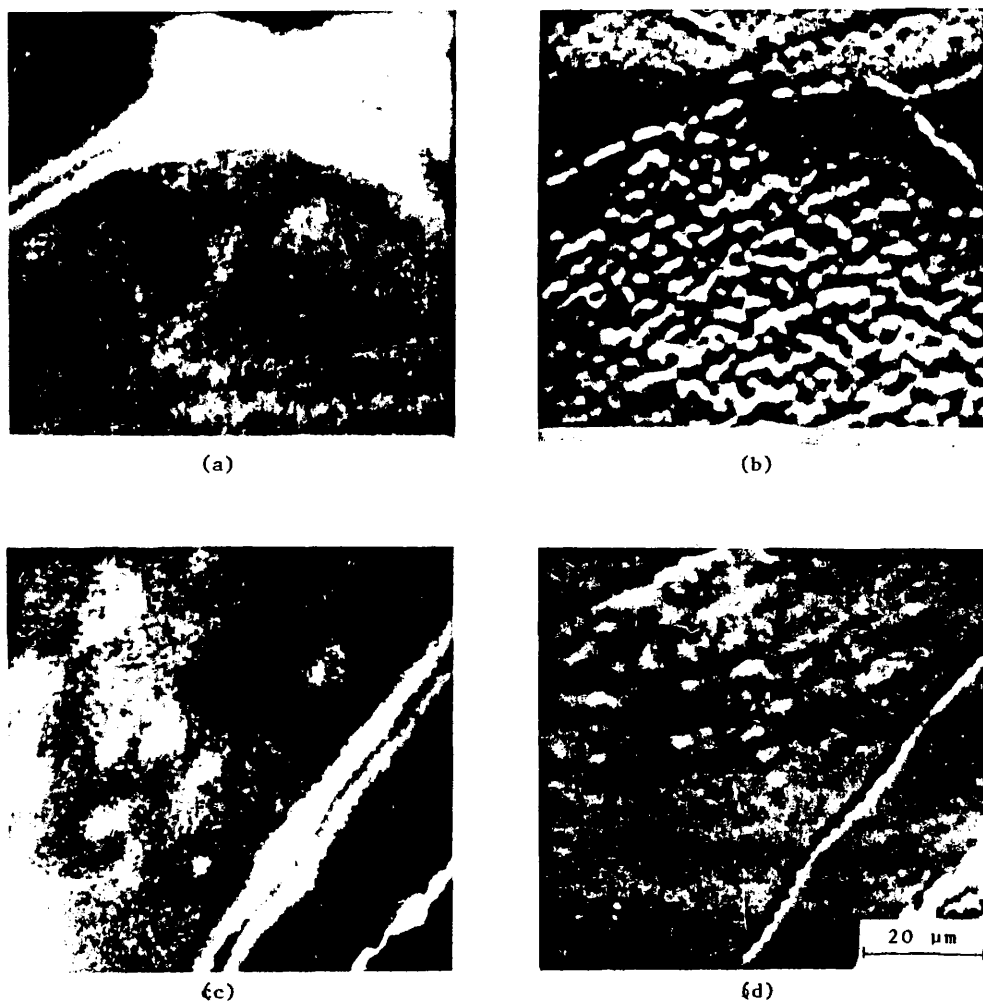
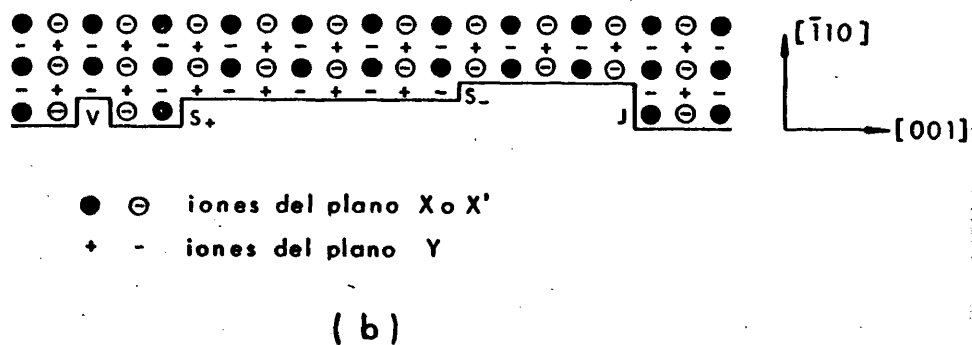
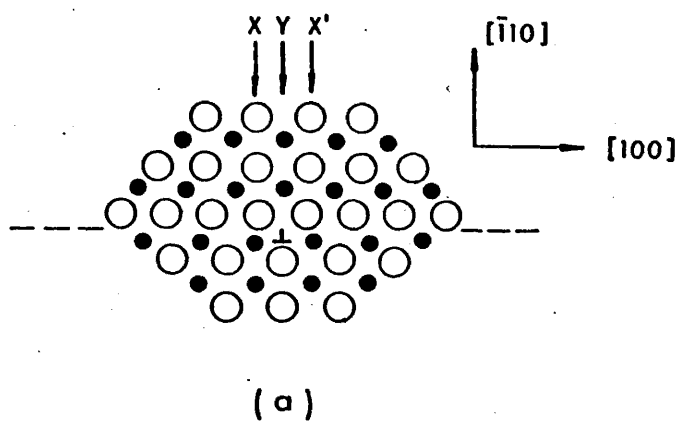


Fig. V.19 Cristal de MgO sin deformar y atacado químicamente, observado en el M.E.B.,
 a) y c) Modo CL, en el que se aprecia la diferencia entre la I_{cl} asociada a la subfrontera y la asociada a las dislocaciones.
 b) y d) Modo emisor.

miniscente como manchas brillantes de unas 8 μm de diámetro, mientras que hay otras que dan un contraste similar a un punto oscuro rodeado por un halo brillante. Finalmente puede -- ocurrir que haya dos o más dislocaciones juntas de manera que se produzca un solapamiento de la señal luminosa, dando entonces en la imagen catodoluminiscente una mancha brillante no uniforme y más o menos extensa. Por otra parte conviene -- señalar, como se puede ver en la Fig. V.19, que la alta densidad de dislocaciones próxima a la subfrontera, da lugar a una emisión de fondo mucho menor que la producida en las zonas de emisión preferente de la subfrontera. Asimismo se ha observado en muestras atacadas químicamente, que en algunas zonas carentes de dislocaciones (no se ven pocitos), la intensidad luminosa emitida es similar a la detectada en zonas que tienen gran densidad de ellas.

Por tanto, queda claro que en los monocristales de MgO -- hay una influencia de las dislocaciones o sus atmósferas asociadas en los procesos de recombinación radiativa. Sin embargo, aun en cristales en los que se ha estudiado más a fondo su influencia en los procesos radiativos [36,97,125,126,128,129], no se han podido detallar satisfactoriamente los mecanismos de recombinación en y alrededor de la dislocación.

Para entender como pueden actuar estos mecanismos y dar de este modo una explicación coherente a los contrastes catodoluminiscentes observados, es necesario ver con más detenimiento la naturaleza de las dislocaciones desde el punto de vista del origen de aquellos factores que pueden influir en el contraste luminiscente (independientemente de las condiciones de observación) y que a nuestro juicio son de tipo -- eléctrico, mecánico (campos de deformaciones y tensiones) y químico (clases de impureza).



- ⊖ iones del plano X o X'
- + ⊖ iones del plano Y

Fig. V.20 a). Configuración estable de una dislocación en arista en un cristal de MgO .
 b). Posiciones ocupadas por los iones a lo largo de la dislocación en arista que se ve en (a). Posibles defectos en el semiplano suplementario, J representa un "jog" - sin carga eléctrica.

Como ya hemos visto en anteriores apartados, entre las causas que afectan a la emisión catodoluminiscente, se encuentran los campos electrostáticos. Puesto que las dislocaciones de los compuestos iónicos y en particular del MgO , pueden estar cargadas o tener defectos cargados mientras que la dislocación no lo está, los contrastes observados en el M.E.B. (modo CL) podrían explicarse por esta causa ya que el campo eléctrico depende de la estructura de la dislocación y de la concentración y tipos de impurezas que haya en su entorno.

Así, una configuración estable de una dislocación en --arista como la que se muestra en la Fig. V.20.a, necesita -- para su formación (modelo geométrico de esferas rígidas) la introducción de dos semiplanos suplementarios X, Y (O X' Y) ($|52|$ pág. 37). Al estar alternadas las cargas eléctricas -- en la dirección $[001]$ de la dislocación, como se ve en la -- Fig. V.20.b, la dislocación no está cargada eléctricamente, pero sin embargo, a lo largo de ella (Fig. V.20.b) aparecen defectos que sí lo están $|130|$, siendo fundamentalmente éstos "semi-jogs" S_+ de carga $q/2$, "semi jogs" S_- de carga $-q/2$ y vacantes catiónicas V de carga $-q$, geométricamente equivalente a dos "semi-jogs" S_- situados en lugares adyacentes, -- representando q la carga de un ión.

En los cristales de MgO pueden darse tres tipos diferentes de configuraciones para los núcleos de las dislocaciones helicoidales ($|52|$ pág. 39) todas ellas eléctricamente neutras; de las tres, la más probable, según consideraciones de tipo energético, es la que tiene una posición de mínima energía para cualquier tipo de deslizamiento sobre planos -- que no sean $\{1\bar{1}0\}$ ni $\{001\}$. A pesar de que las configuraciones sean eléctricamente neutras, puede ocurrir que aparezcan (en la línea de la dislocación) cargadas por la forma--

ción de "semi-jogs" o "semi-kinks".

Por tanto, podría pensarse que el distinto comportamiento catodoluminiscente de las dislocaciones, se debiera exclusivamente a los campos creados en el núcleo de la dislocación, asignando la propiedad de emitir o no como dependiente de si la dislocación estuviera o no cargada, influyendo - el signo y la intensidad del campo eléctrico en el rendimiento catodoluminiscente, de esta manera se explicaría la observación de dislocaciones más o menos brillantes. Sin embargo, para mantener esta hipótesis, existe una fuerte restricción debida fundamentalmente a que los campos eléctricos originados en los núcleos de estas dislocaciones cargadas en este tipo de materiales iónicos, suele ser de corto alcance, como lo da a entender el que en ClNa se forme una atmósfera - de Debye-Hückel en equilibrio que se extiende a una distancia λ_D de la dislocación, dada por:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_o \epsilon K T}{2 e^2 n_{\infty}} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del cristal y n_{∞} la concentración de vacantes catiónicas no asociadas (a las impurezas bivalentes) lejos de la dislocación. Para concentraciones de impurezas bivalentes de 0,2 p.p.m., 20 p.p.m., y 100 p.p.m., se encuentran valores de λ_D iguales a 3000 Å, 1000 Å y 450 Å respectivamente, obviamente mucho menores -- que el diámetro medio de unas 8 μm , de las manchas brillantes asociadas a la dislocación.

Otros factores que pueden afectar a la emisión catodoluminiscente son los campos de deformaciones y tensiones, influyendo sobre la estructura de banda de forma que el espectro de emisión presenta un corrimiento; en este sentido al no haber hecho análisis espectral, no podemos decir nada más.

En general se puede decir que los campos de tensiones asociadas a las dislocaciones afectarán al contraste dado por éstas en la imagen de catodoluminiscencia, en tanto en cuanto influyan sobre el grado de decoración de las mismas. De esta manera cuanto mayor sea el campo de tensiones producido por la dislocación, mayor probabilidad tendrá de estar decorada y por consiguiente de que aparezca como un punto brillante en la imagen de catodoluminiscencia dada por el M.E.B.

Lo más común es que la decoración se deba a defectos puntuales en el sentido más amplio (incluido impurezas sustitucionales, intersticiales,...) y por precipitados.

Así por ejemplo, cuando un ión de impureza se coloca sustitucionalmente en un cristal, la red se distorsiona a su alrededor dilatándose o contrayéndose, se sabe entonces que la energía potencial es menor cuando dicha dilatación se produce por una tensión hidrostática y es mayor cuando la contracción se debe a una tensión de compresión hidrostática. Tales conjuntos de tensiones se dan en las proximidades de las dislocaciones en arista; la energía de interacción vendría dada entonces por la diferencia entre la energía de un ión próximo a la dislocación en arista y la energía del mismo ión colocado en una zona de la red sin distorsionar. Para el caso de las dislocaciones helicoidales, si se considera que están en un sólido isótropo, el campo de tensiones sólo tiene componentes de cizalladura, por lo que sólo iones que no tengan simetría esférica podrán interaccionar con ellas, sin embargo, si se considera que el sólido es anisótropo, entonces la interacción entre la dislocación helicoidal y la impureza es no nula.

Por tanto, cuando un ión dilata la red a su alrededor, el campo de deformación de la dislocación en arista le hace

moverse hacia posiciones de mínima energía que se encuentran por debajo de los planos extra de los iones. Cuando se han desplazado un gran número de iones de impureza en este sentido, se dice que se ha creado una atmósfera alrededor de la línea de dislocación.

Las vacantes también pueden interaccionar con las dislocaciones, ([52] pág. 94) encontrándose que para una dislocación en arista, la interacción es máxima en el plano de deslizamiento.

Estudios realizados con M.E.T. han puesto en evidencia la precipitación de impurezas en las dislocaciones de cristales de MgO. Así por ejemplo, Moriyoshi y Col. [131] observando el movimiento de las dislocaciones en MgO, ven que algunas dislocaciones están ancladas por precipitados. Otros estudios encaminados a poner de manifiesto la influencia de las impurezas de Fe sobre las propiedades mecánicas y ópticas del MgO [112,113,132,333] también encuentran precipitados en las dislocaciones, en particular [113] encuentran precipitación en las dislocaciones de muestras de MgO sometidas a temperaturas de 600°C, pudiendo producirse dicha precipitación en cristales con baja concentración de Fe^{3+} . Davidge -- [112] afirma que en general la forma y precipitación del Fe depende en gran medida de los tratamientos térmicos y de la atmósfera oxidante o reductora a que se vean sometidos los cristales de MgO, pudiéndose encontrar Fe^{2+} y Fe^{3+} en solución substitucional, como precipitados de $MgO \cdot Fe_2O_3$ o como precipitados de Fe metálico.

No obstante, hay que hacer notar que en observaciones -- con M.E.T. [134] con muestras monocristales de MgO sacadas del mismo bloque inicial del que hemos obtenido las muestras para este trabajo, indican que en general es poco probable encontrar dislocaciones decoradas por precipitados, sin em--

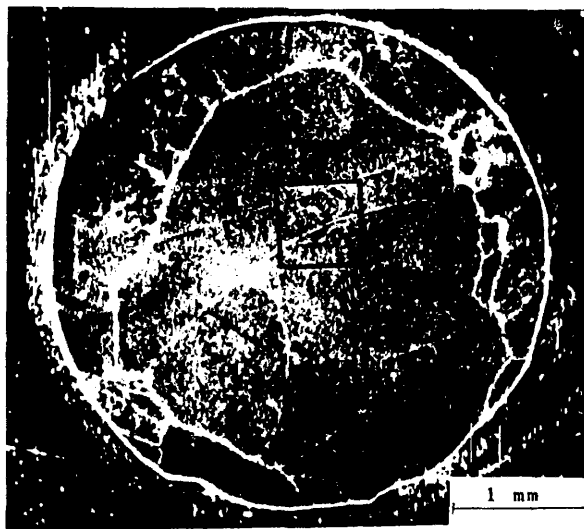
bargo, se han visto algunas decoradas de esta manera.

La hipótesis más coherente con lo expuesto y que da -- cuenta del contraste observado en la imagen de catodoluminiscencia dada por las dislocaciones, la fundamentamos en la -- responsabilidad de las atmósferas de defectos puntuales creadas por los campos de tensiones y deformaciones en las variaciones de la emisión luminosa, siendo los efectos de los campos eléctricos asociados a las dislocaciones prácticamente -- nulos, si bien pueden dar lugar a variaciones de contraste -- en el caso de que estos sean lo suficientemente extensos e -- intensos. De esta manera se supone que las dislocaciones que dan un contraste brillante en la imagen de catodoluminiscencia, es porque están decoradas y las que no dan ningún contraste no lo están. Mientras que las dislocaciones que se observan como puntos oscuros rodeadas por halos brillantes, se explicaría suponiéndolas con una gran carga eléctrica o/y -- con precipitados que actuarían reduciendo el rendimiento del proceso luminiscente.

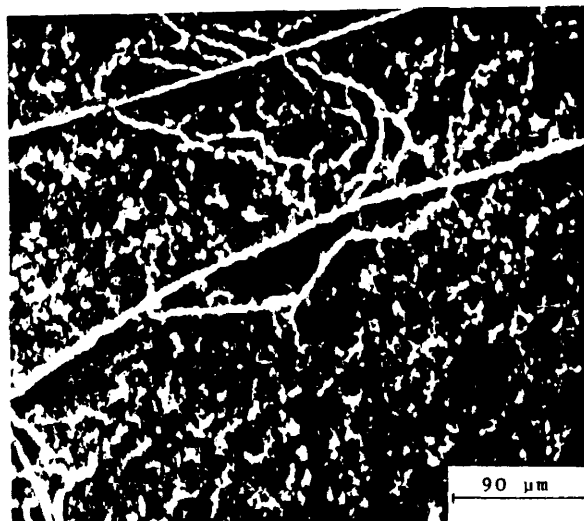
5.3.2 Dislocaciones en GaP, contraste CL.

Las dislocaciones de los policristales de GaP estudiadas en este trabajo, producen en sus zonas de influencia una variación de la intensidad catodoluminiscente observable en el M.E.B. (modo CL). Tal variación se refleja en el contraste dado en la imagen catodoluminiscente (Fig. V.21) por manchas brillantes de unas 6 μm de diámetro, algunas de las cuales (la minoría) dan un contraste similar al de un punto oscuro rodeado por un halo brillante. Asimismo, se observan -- manchas brillantes algo más extensas producidas por el solapamiento de la emisión de varias dislocaciones juntas (a distancia menor, 6 μm), también se observan formando hileras, -- apareciendo entonces con el aspecto de una línea brillante.

ihh



(a)



(b)

Fig. V.21 Microfotografías de una muestra de GaP no deformado observada en el modo CL - del M.E.B.

- a) Imagen obtenida a bajos aumentos en la que se observa la distribución espacial de los defectos sobre la superficie.
- b) Detalle, en el que se observan con gran nitidez los arañazos del pulido como líneas oscuras.

Entre la posición de los pocitos en la superficie del cristal y la mancha brillante provocada por las correspondientes dislocaciones, se ha encontrado que puede haber un pequeño desplazamiento (de 1 a 2 μm) que también han observado otros investigadores [69] y cuyo origen se debe a que el contraste de catodoluminiscencia depende en gran parte de la profundidad de penetración de los electrones, ésta última del orden de 4 μm para un haz con energía de 30 KeV (ver capítulo 4), - por tanto, si la dislocación no emerge perpendicularmente, - la emisión alrededor del punto de emergencia se desplaza en la dirección de la proyección de la línea de la dislocación con la superficie.

Con el fin de identificar los contrastes catodoluminiscentes que acabamos de describir como producidos por las dislocaciones, hemos utilizado las técnicas auxiliares de ataque químico selectivo y ocasionalmente la M.O. con luz polarizada, de este modo se puede establecer una correspondencia biunívoca entre el pocito de dislocación y las manchas brillantes.

En la Fig. V.21 se pueden observar asimismo unas líneas rectas y oscuras, que se producen en la fase de pulido mecánico y que corresponden a arañazos.

Observando directamente la emisión catodoluminiscente -- por medio de un microscopio óptico acoplado al M.E.B. (ver apartado 3.8) se ve que la emisión asociada a las dislocaciones es fundamentalmente verde, (aproximadamente entre 2,45 y 2,18 eV). Del mismo modo se aprecian algunos puntos de color rojo-naranja ($\sim 1,7$ eV y $\sim 2,1$ eV) que aparentemente no tienen nada que ver con la emisión de las dislocaciones. Dichos puntos no se observan en las imágenes dadas por el M.E.B. debido probablemente a que la eficiencia del fotomultiplicador -

empleado (consultar apartado 3.8) es muy baja para la emisión rojo-naranja si se compara con la eficiencia a la radiación verde.

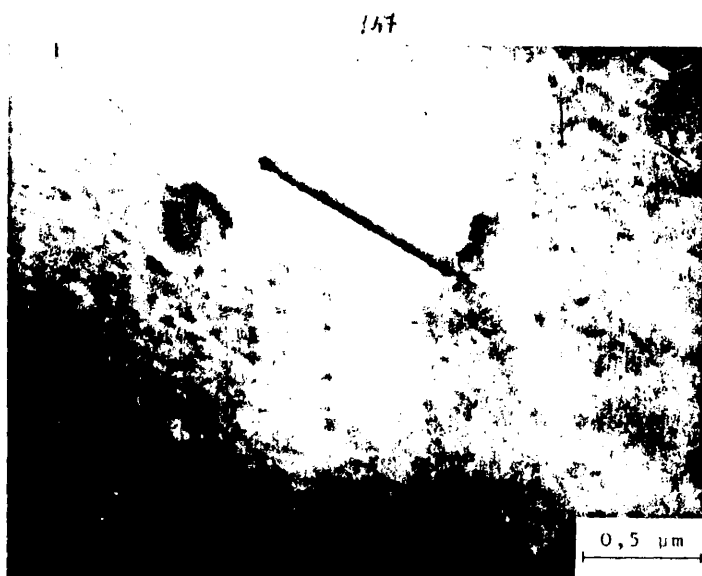
En las muestras deformadas plásticamente no se observa una variación cualitativa del contraste de catodoluminiscencia de las dislocaciones con respecto a lo descrito en muestras no deformadas. Sin embargo, sí se observa una mayor densidad de manchas brillantes correspondientes a dislocaciones, como era lógico esperar.

La emisión radiativa es también fundamentalmente verde, sin que se aprecie de visu ni en los registros fotográficos con diapositiva, variación en la totalidad de una muestra deformada a otra no deformada.

5.3.3 Microscopía electrónica de transmisión en GaP.

Como acabamos de señalar en el apartado anterior, todas nuestras observaciones sobre la catodoluminiscencia de dislocaciones en GaP, dan un contraste brillante o bien oscuro-brillante, sin embargo, observaciones realizadas por otros investigadores [8,69,135,136] en capas epitaxiales de diodos luminiscentes (LED'S) de este mismo material, las dislocaciones aparecen como puntos oscuros. Esta disparidad de observaciones unida a motivos como el hecho conocido de que la presencia de defectos estructurales depende decisivamente de las condiciones en las que se ha formado el cristal, nos ha movido a investigar las dislocaciones y su entorno con una técnica de alta resolución como es la M.E.T.

En las muestras no deformadas se observa una densidad de dislocaciones baja, aunque no uniforme, encontrando zonas con mayor número de defectos que otras. Las dislocaciones se



(a)



(b)

Fig. V.22 (a) y (b). Defectos típicos en un cristal de GaP deformado ~3% con M.E.T. (100 KeV).

observan con su contraste habitual, no apareciendo en, ni al rededor de ellas, evidencias de microprecipitación, tampoco se observan en general aglomerados de defectos puntuales, -- aunque ocasionalmente se ha visto alguna dislocación decorada por estos defectos. En algunas zonas se han visto grandes lazos de dislocación.

En las muestras deformadas plásticamente se observa una mayor densidad de dislocaciones, apareciendo apiladas (Fig. V.16), interaccionando entre ellas (Fig. V.22) y produciendo se en algunas la formación de nudos.

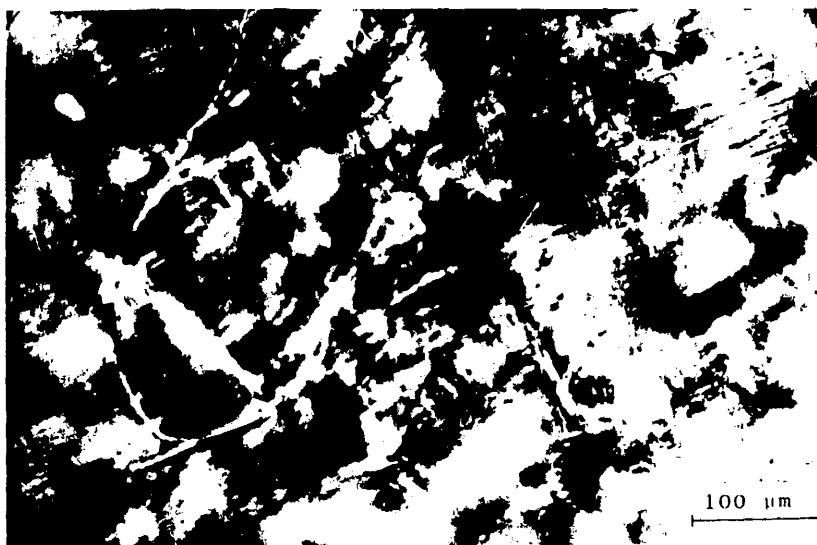
En estas muestras no se observan microprecipitaciones -- (al igual que en las no deformadas) encontrándose ocasionalmente algunas dislocaciones decoradas por aglomerados de defectos puntuales.

En todas las observaciones realizadas con el M.E.T., se ha tenido especial cuidado en intentar revelar la presencia de pequeños aglomerados de defectos puntuales o de impurezas que nos permitieran establecer una base más sólida, a efectos de explicar la emisión catodoluminiscente observada. Con tal fin se ha procedido a girar e inclinar adecuadamente la muestra de forma totalmente similar a como hemos expuesto en 5.2.3 y a utilizar la técnica del haz débil.

5.3.4 Microscopía óptica con luz polarizada en GaP.

Aprovechando las propiedades birrefringentes que provocan los campos de tensiones asociados a las dislocaciones en cristales de GaP, hemos utilizado la microscopía óptica con luz polarizada (ver apartado 3.6) como un potente método de revelar e investigar estos defectos.

149



(a)



(b)

Fig. V.23 Contraste producido por la birrefringencia asociada a las dislocaciones en una muestra de GaP no deformado.

- a) Imagen a bajos aumentos.
- b) Detalle de foto superior.

Las muestras de GaP que hemos utilizado en este trabajo, tienen una baja densidad de dislocaciones (*) como se desprende de las observaciones realizadas en el M.E.T., sin embargo, para visualizar cada dislocación individualmente con la M.O. con luz polarizada, ha sido necesario evitar su solapamiento, lo que se ha conseguido obteniendo muestras con espesores medios de unas 400 μm , tal y como se ha indicado en el apartado 3.6.

Diversos autores [138,139] han dado en señalar que el contraste de las dislocaciones es función de la orientación del cristal con respecto al plano de polarización, de la dirección local de la tensión, de la dirección de la dislocación y de la de su vector de Burgers. En este sentido, hemos podido comprobar la dependencia del contraste con la orientación del cristal con respecto al plano de polarización, encontrando que hay fundamentalmente tres tipos de granos, unos en los que al girar 90° la muestra respecto al plano de polarización las dislocaciones cambian el contraste, otros en los que algunas dislocaciones pierden el contraste haciéndose invisibles, cuando se gira la muestra 45° y un tercer grupo en que el contraste de las dislocaciones no cambia cualitativamente con la orientación de la muestra respecto al plano de polarización.

Respecto a la dependencia del contraste con la dirección local de la tensión, hemos podido diferenciar dos grupos de dislocaciones a tenor del contraste a que dan lugar al ser observadas con esta técnica (Fig. V.23), pudiéndose describir el primer grupo formado por una cadena de puntos brillan

(*) Se suele suponer que la densidad de dislocaciones en cristales de GaP comerciales, está comprendida entre 10^4 y 10^6 cm^{-2} [137].

tes y oscuros, mientras que el otro grupo da una imagen similar a la de un segmento oscuro (no necesariamente rectilíneo).

5.3.5 *Discusión y análisis de los resultados obtenidos sobre la CL de las dislocaciones en GaP.*

Como se ha descrito en el apartado 5.3.2, las imágenes de catodoluminiscencia correspondientes a las dislocaciones de GaP, aparecen brillantes respecto al fondo. Este resultado parece estar en desacuerdo con algunas observaciones realizadas por otros autores [8,69,135,136] que encuentran que las dislocaciones aparecen como puntos oscuros en la imagen de catodoluminiscencia, atribuyéndoles un papel decisivo en los procesos no radiativos que en este material suelen tener una vida media muy corta y son difíciles de eliminar.

Este apartado lo dedicaremos a discutir y analizar nuestros resultados con los obtenidos por otros investigadores, con objeto de clarificar la controversia existente y establecer una hipótesis que explique los distintos contrastes catodoluminiscentes asociados a las dislocaciones, y en particular a las de nuestros policristales de GaP. Para ello, es necesario como en los casos precedentes (fronteras de GaP, subfronteras y dislocaciones de MgO) ver como puede influir en los procesos de recombinación la propia estructura de las dislocaciones y la de los campos asociados a ellas (eléctrico, tensión-deformación).

Diversos autores [69,140,141] han investigado la posibilidad de encontrar una dependencia entre el tipo de dislocación (helicoidal, en arista 60°, 30°, etc....) y el contraste catodoluminiscente, con objeto de desvelar el papel que desempeñan las dislocaciones en los procesos de recombinación.

Titchmarsh y Col [69] han estudiado el comportamiento catodoluminiscente de diversos tipos de dislocaciones en capas epitaxiales de diodos luminiscentes de GaP. Para identificar el tipo de dislocación han empleado la microscopía electrónica de transmisión.

Estos autores [69] han encontrado que las dislocaciones de las capas epitaxiales de los diodos luminiscentes de GaP actúan como centros de recombinación no radiativa, dando dos posibles mecanismos que justifiquen dicha actuación: a) la recombinación se debe a las interacciones entre dislocaciones e impurezas o defectos puntuales, y b) la recombinación se debe a propiedades inherentes a la dislocación. No obstante, concluyen diciendo que no son capaces de determinar cual de ambos mecanismos es el responsable de que las dislocaciones se muestren como centros de recombinación no radiativa, aunque se inclinan a pensar que es debido a una propiedad inherente a las dislocaciones, más que a una interacción de impurezas o defectos puntuales con la dislocación.

Ourmazd y Booker [140] han estudiado, con ayuda de las imágenes de la corriente inducida por el haz (EBIC) de un M.E.B., el rendimiento de recombinación de las dislocaciones en arista en Si tipo-n. La identificación del tipo de dislocación la realizan con el M.E.T.; utilizando la técnica del haz débil para observar si está o no disociada. Usando la "modulación y" del M.E.B. determinan el contraste producido por la dislocación (en la imagen dada por la corriente inducida). De esta manera observan un aumento en el rendimiento del proceso de recombinación en las dislocaciones $\langle 1\bar{1}0 \rangle (a/2)$ cuando éstas están disociadas en dos parciales de $60^\circ \langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle (a/6)$, pudiéndose esperar en general, un aumento del contraste de la imagen de corriente inducida (EBIC) con el grado de disociación de la dislocación. Justifican sus observacio

nes suponiendo que el mecanismo implicado está asociado al núcleo de la dislocación. No obstante, Kimerling y Col. -- [143] encuentran en sus muestras un contraste veinte veces mayor que [140], que podría deberse a defectos con un mayor grado de decoración de impurezas y por tanto el mecanismo -- que gobernaría la recombinación estaría relacionado con las atmósferas de Cottrell que hay en un entorno de la dislocación y no con su núcleo.

Otras observaciones sobre el comportamiento luminiscente de las dislocaciones en GaAs [97,126,142] y GaP [127,149] tienden a explicarse a través de mecanismos que estén íntimamente relacionados con las atmósferas de Cottrell que hay alrededor de las dislocaciones.

Así por ejemplo, Balk y Col. [97] estudiando la catodoluminiscencia en cristales de GaAs encuentran que la I_{CL} depende de la concentración de Se. Observan además, diferentes -- contrastes alrededor de la dislocación, que identifican como producidos por un decrecimiento monótono de n_{Se} con la distancia al núcleo del defecto. Apareciendo las dislocaciones en muestras con $n_{Se} > 2,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ brillantes, mientras que en aquellas con $n_{Se} < 2,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ aparecen oscuras. No obstante, indican que para muestras con concentración de selenio de $4,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ el contraste puede variar con la intensidad del haz de electrones.

A resultados análogos llegan Gimel'farb y Col. [142] al estudiar la variación del contraste de catodoluminiscencia alrededor de las dislocaciones con la concentración de portadores ($8 \cdot 10^{17}$ a $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Heinke y Queisser [126] deducen de las medidas de fotoluminiscencia en torno a las dislocaciones en muestras de GaAs

tipo-n dopadas con Se ($n \sim 3$ a $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) la presencia de atmósferas de Cottrell estables alrededor de la dislocación. En dicha atmósfera los aceptores se verían probablemente -- atraídos hacia el núcleo de la dislocación, dejando una zona cilíndrica alrededor de ésta, pobre en aceptores y con un radio de unas 20 μm .

Abundando en el tema, Rasul y Davidson [127] han estudiado la dependencia de la I_{CL} ligada a las dislocaciones con la concentración de nitrógeno (desde 10^{18} a $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) en capas epitáxicas LPE y VPE de GaP. Realizando medidas a distintas temperaturas y analizando espectralmente la emisión de catodoluminiscencia, observan diferencias apreciables entre el espectro en y fuera de la dislocación, que suponen -- son debidas a variaciones de la concentración de centros activos de N alrededor de las mismas. Asimismo, observan que el contraste para distintas dislocaciones varía de un 10% a un 40%. No obstante, concluyen que el mecanismo asociado a la catodoluminiscencia en las dislocaciones en muestras de GaP (N) no se debe principalmente a la reducción en la concentración de N en las dislocaciones.

Finalmente, algunos investigadores [141,143] han encontrado variaciones en los procesos de recombinación asociados a mecanismos relacionados con pequeños aglomerados de defectos puntuales (impurezas).

Blumtritt y Col. [141] investigan, con la misma intención que [69 y 140], las dislocaciones en muestras de Si. Para lo cual combinan las observaciones por M.E.T. con las de M.E.B. (EBIC). Detectan un aumento local del contraste en aquellos puntos en que la dislocación sufre una fuerte curvatura, hay pequeños agrupamientos de dislocaciones o de aglomerados de defectos puntuales (impurezas).

Sacan la conclusión de que las variaciones de la señal - de la corriente inducida (EBIC) en las proximidades de las - dislocaciones, presentan un aumento brillante del fondo, debido, según ellos, a que el efecto de atrape de impurezas -- por parte de las dislocaciones, reducirían la vida media de los portadores minoritarios, que como se vió en 2.3.3, son - los responsables del contraste de catodoluminiscencia.

Según se desprende de estas observaciones, el mecanismo que gobierna los procesos de recombinación en las dislocaciones no es único, existiendo para cada tipo de muestra (material, dopado, tratamientos, etc.) uno que predomina, para lo cual la recombinación es más probable.

Si consideramos sólo los posibles mecanismos en que están implicadas las impurezas y defectos puntuales, vemos los siguientes mecanismos:

- i) Existe una decoración de impurezas y defectos puntuales alrededor de las dislocaciones, en forma de atmósfera de Cottrell, que en grandes concentraciones pueden dar lugar a pequeños aglomerados visibles con el M.E.T. [141]. La concentración de impurezas está determinada por los campos de tensiones de la dislocación y su vector de Burgers. Los procesos de recombinación dependerán entonces de las atmósferas de Cottrell, asociadas a la dislocación [97,126,142,143].
- ii) Las impurezas decoran el núcleo de la dislocación. -- Distintos núcleos de dislocación pueden atraer diferentes cantidades y/o tipos de impureza. La recombinación dependería entonces de la atmósfera asociada al núcleo, mientras que éste no intervendría directamente en dichos procesos de recombinación.

iii) El núcleo de la dislocación determina la estructura de la banda y por tanto el potencial electrostático de la dislocación para una energía dada del nivel de Fermi. Se formaría una atmósfera de Cottrell alrededor de la dislocación, como la provocada por los campos de tensiones, sin embargo, los estados cargados eléctricamente y ligados a las impurezas a una distancia igual o inferior al radio de apantallamiento del núcleo de la dislocación, son perturbados por el potencial electrostático de la misma. El núcleo tendría entonces un carácter principalmente eléctrico, pero sus efectos sobre los procesos de recombinación se manifestarían parcial o totalmente por medio de los estados cargados de las impurezas.

iv) La dislocación determina la estructura de banda y -- por tanto el comportamiento eléctrico de la recombinación, sin que en este caso las impurezas tengan -- una acción significativa en el mecanismo.

El mecanismo responsable de los procesos de recombinación en las dislocaciones de nuestros cristales de GaP, deberá explicar las observaciones realizadas con las distintas técnicas empleadas, y en especial con las llevadas a cabo -- en el M.E.B.

De las cuatro hipótesis planteadas, el mecanismo i) parece el más adecuado para explicar la emisión luminosa asociada a las dislocaciones, puesto que no parece estar en -- desacuerdo con las observaciones realizadas con las distintas técnicas. En este sentido, resultan esclarecedoras las observaciones llevadas a cabo con la microscopía óptica con luz polarizada, ya que las concentraciones de impurezas y/o defectos puntuales alrededor de las dislocaciones que forman

las atmósferas de Cottrell, están determinadas por los campos de tensiones.

Como se recordará, la mayor parte de las dislocaciones de nuestros cristales de GaP aparecen al ser observados con esta técnica, como líneas formadas por cadenas de puntos -- brillantes y oscuros, mientras que tan solo algunas aparecen como líneas oscuras. Utilizando la misma técnica, Hilgart [139] distingue según el contraste dos tipos de dislocaciones que coinciden con las descritas por nosotros, suponiendo para las dislocaciones que aparecen como líneas de puntos alternativamente brillantes y oscuros que están decoradas, mientras que las otras no lo están. Para verificar esta hipótesis utilizó la topografía de rayos X, que como es sabido da un contraste nulo para aquellas dislocaciones cuyo vector de Burgers es ortogonal al vector de la red recíproca del plano reflejado, mientras que la distorsión que produce una dislocación decorada, da lugar a un contraste en todos los planos cualquiera que sea la orientación del vector de la red recíproca con respecto al vector de Burgers de la dislocación.

La existencia de atmósferas de Cottrell rodeando a la dislocación, sería compatible con las observaciones realizadas con el M.E.T., en las cuales no se detectan variaciones anómalas en los contrastes de las dislocaciones.

Por otra parte, si tenemos en cuenta las aproximadamente 6 μm de diámetro medio de las manchas brillantes asociadas a las dislocaciones en la imagen de catodoluminiscencia y las comparamos con los diámetros medios que otros autores dan para estas atmósferas del orden de 10 μm (máximo 20 μm [126]), vemos que resulta demasiado significativo que ambos diámetros sean del mismo orden de magnitud, para que no ten

gan nada que ver el uno con el otro.

El comportamiento catodoluminiscente que hemos observado en los cristales de GaP asociado a las dislocaciones, excluye la posibilidad de un mecanismo del tipo ii), como -- principal responsable de los procesos de recombinación radiativa, puesto que las atmósferas relacionadas con los núcleos de las dislocaciones, suelen extenderse alrededor de los mismos en un radio que no excede los 1000 Å (ref. [123] pág. 223) mientras que sus efectos sobre los procesos de recombinación no afectarían a zonas situadas a distancias mayores de 1 µm del núcleo de la dislocación, en desacuerdo -- con las manchas brillantes de ~6 µm.

Como ya hemos comentado en apartados anteriores, las -- dislocaciones de los cristales de GaP y en general las de -- todos aquellos cristales que poseen una estructura de tipo diamante, tienen un marcado carácter eléctrico, debido a -- que los átomos del plano suplementario que se encuentran en la línea de la dislocación (dislocación en arista), no están enlazados con otros, dando lugar a enlaces no saturados -- (dangling-bonds). Se suele admitir en este tipo de cristales que la dislocación introduce estados de energía situados en la banda prohibida, argumentando que la estructura de bandas en las proximidades de la dislocación podría modificarse debido a cambios de los puntos de simetría, densidad de átomos, etc. Sin embargo, la posición y naturaleza de estos estados, son objeto de controversias [144,145]. Según Labusch y Schröter [146,147] los estados asociados a las dislocaciones de 60° darían lugar a una banda unidimensional semiocupada en el estado neutro. Una dislocación de 60° actuaría como aceptor o donador según la posición del nivel de Fermi. Las dislocaciones helicoidales introducirían dos bandas distintas, una banda de valencia llena en el estado neutro y una banda

próxima a la banda de conducción vacía en el estado neutro.

Para las dislocaciones de los compuestos III-V en los - que se encuentra el GaP, no se conocen cuales podrían ser - los niveles asociados a las mismas.

Este tipo de argumentos, nos ha inducido a pensar en la existencia de un mecanismo de recombinación del tipo iii) o iv). El primero de los cuales podría justificar las observaciones de catodoluminiscencia de algunas dislocaciones que aparecen como puntos oscuros rodeados por un halo brillante. Justificándose la mancha oscura central como debida a los - campos eléctricos asociados al núcleo, que actuarían impidiendo la recombinación radiativa en la zona, mientras que el halo brillante se produciría por una acumulación de centros de recombinación radiativa ligados a las atmósferas de impurezas que rodean a la dislocación en un entorno cilíndrico de radio comprendido entre 1 μm y 10 μm (|123| pág. - 213).

Otro posible mecanismo es el que han propuesto Davidson y Col. [149], estos autores han observado un contraste similar (punto oscuro rodeado de un halo brillante) en las microfotografías de catodoluminiscencia obtenidas en sustratos de GaP (LPC). Sugieren que las zonas brillantes alrededor de la dislocación se deba a un proceso de atrape de impurezas (gettering) por parte de la dislocación. Estas actuarían disminuyendo la probabilidad de recombinación radiativa, lo que justificaría que aparezcan oscuras (punto oscuro) mientras que la zona correspondiente al halo quedaría libre de dichas impurezas y por consiguiente su rendimiento - CL sería mucho mayor, lo que explicaría que se observen como zonas de emisión preferente.

Finalmente, la existencia de un mecanismo dominante del tipo iv), no explicaría satisfactoriamente las variaciones de contrastes observadas entre capas epitáxicas y material masivo, así como la dependencia del contraste con la corriente del haz, detectada en GaAs por [97].

Como se puede ver en la Fig. V.21, los arañazos y raspas duras producidos en la fase de pulido mecánico, dan lugar - en la imagen de catodoluminiscencia, a una raya oscura. El bajo rendimiento de la emisión radiativa en dichas zonas, - puede deberse a los campos electrostáticos producidos por - la carga espacial que se formaría al romper los enlaces [148].

CAPITULO 6

CRISTALES DEFORMADOS

6.1 BANDAS DE DESLIZAMIENTO.

Cuando un cristal se deforma por deslizamiento, las capas iónicas se desplazan entre sí una o varias distancias interatómicas en la dirección de una fila de iones, la superficie que contiene estos deslizamientos se denomina superficie de deslizamiento. Cuando dicha superficie es un plano, cosa que ocurre frecuentemente como en nuestro caso, recibe el nombre de plano de deslizamiento. La intersección con la superficie del cristal forma un escalón (excepto cuando la dirección del deslizamiento está ligada a la superficie del cristal) que recibe el nombre de línea de deslizamiento. Estas líneas pueden estar homogéneamente distribuidas por la superficie del cristal o heterogéneamente, formando entonces bandas que se denominan de deslizamiento.

En general, la observación de las bandas de deslizamiento forma parte de la información que se extrae de las muestras deformadas plásticamente, con la que se intentan explicar los procesos microscópicos que influyen en las propiedades físico-químicas de los materiales.

Con objeto de esclarecer cuales son los mecanismos que dan lugar a la emisión de catodoluminiscencia de defectos en las muestras de MgO y GaP, se estudiará en el presente apartado el comportamiento catodoluminiscente de estos cristales deformados plásticamente por compresión especialmente en las bandas de deslizamiento.

6.1.1 Contraste CL de las bandas de deslizamiento en MgO.

Las imágenes de catodoluminiscencia de los monocristales de MgO muestran en general un aumento de la intensidad de emisión en aquellas zonas en que se ha producido un aumento local de la tensión, como por ejemplo, raspaduras y arañazos, escalones de exfoliación y en general en cualquier arista del cristal.

En particular, la imagen de catodoluminiscencia de los cristales que hemos deformado (ver apartado 3.2.2) se caracteriza por un aumento de la intensidad de emisión, sobre todo y como era de esperar por lo que hemos dicho más arriba, en aquellas zonas en que ha habido una acumulación de tensiones (Fig. VI.1). En dichas zonas se puede apreciar que el aumento de la intensidad luminosa está asociado a la presencia de un conjunto de bandas más o menos gruesas que cruzan la superficie del cristal (ver Fig. VI.2a) en direcciones $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ y que hemos identificado como bandas de deslizamiento, éstas no se observan en la imagen del modo emisivo de la misma zona (Fig. VI.2b).

Para su reconocimiento y dado que nunca con anterioridad se habían observado con esta técnica y que por tanto se desconocía el posible contraste a que darían lugar, se utilizó, como en los casos anteriores de subfronteras y dislocaciones, una técnica auxiliar mediante la cual se detectara sin lugar a dudas su presencia. Una de estas técnicas ha sido el ataque químico selectivo, asimismo se ha empleado ocasionalmente la microscopía óptica con luz polarizada.

Como se puede comprobar en las microfotografías de la Fig. VI.3, existe una correspondencia biunívoca entre las líneas de pocitos asociadas a las bandas de deslizamiento (Fig. VI.3a) y las bandas brillantes de la imagen catodoluminiscente.



Fig. VI.1 Imagen de catodoluminiscencia de un monocristal de MgO deformado, en el que se aprecia un aumento de la I_{CL} en aquellas zonas donde hay mayor tensión residual.

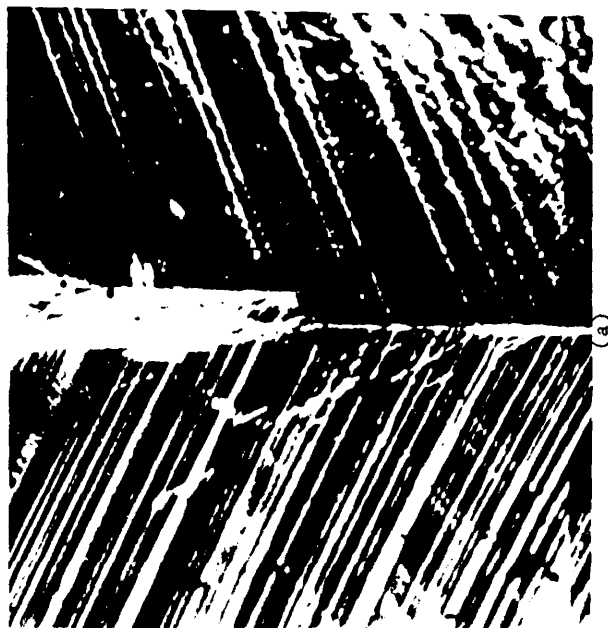


Fig. VI.2 Imagen de un cristal de MgO deformado en compresión según la dirección $[100]$.

- a) Imagen de catodoluminiscencia.
- b) Imagen del modo emisor.

te de la misma zona del cristal (Fig. VI.3b).

La deformación a temperatura ambiente de los monocristales de MgO con velocidad de deformación constante presenta problemas por la fragilidad de los cristales, no obstante, se han deformado muestras hasta un 5%, si bien conviene señalar que estos cristales aparecen con un gran número de -- grietas tanto en la superficie como en su interior.

Algunos de los cristales deformados en los que aparecían claramente las bandas de deslizamiento en la imagen de catodoluminiscencia (Fig. VI.4) se sometieron a recocidos de unos 15 min. a 800°C en un horno en el que previamente se había -- hecho un vacío de $\sim 10^{-5}$ Torr. Los recocidos se llevaron a ca bo sin quitar la película conductora de carbón amorfo, con -- el fin de no dañar las superficies de las muestras.

Las muestras, después de recocidas se volvieron a observar en el modo CL del M.E.B., encontrándose que aunque las -- líneas de deslizamiento no habían desaparecido totalmente, -- sí presentaban una apreciable disminución de la intensidad -- luminosa asociada a ellas, como se puede comprobar comparando las imágenes de catodoluminiscencia de la Fig. VI.4.

La aparición de nuevas líneas similares a las producidas por las raspaduras, se deben al deterioro y agrietamiento -- que sufre la película de carbón al ser sometida a los tratamientos térmicos.

La observación de la catodoluminiscencia asociada a las bandas de deslizamiento a través del microscopio óptico aco plado a la columna del M.E.B. (ver apartado 3.8.2), nos mues tran que la emisión luminosa es fundamentalmente azul, apare ciendo en algunas zonas de estas bandas, pequeñas agrupaciones de puntitos de color rojo.

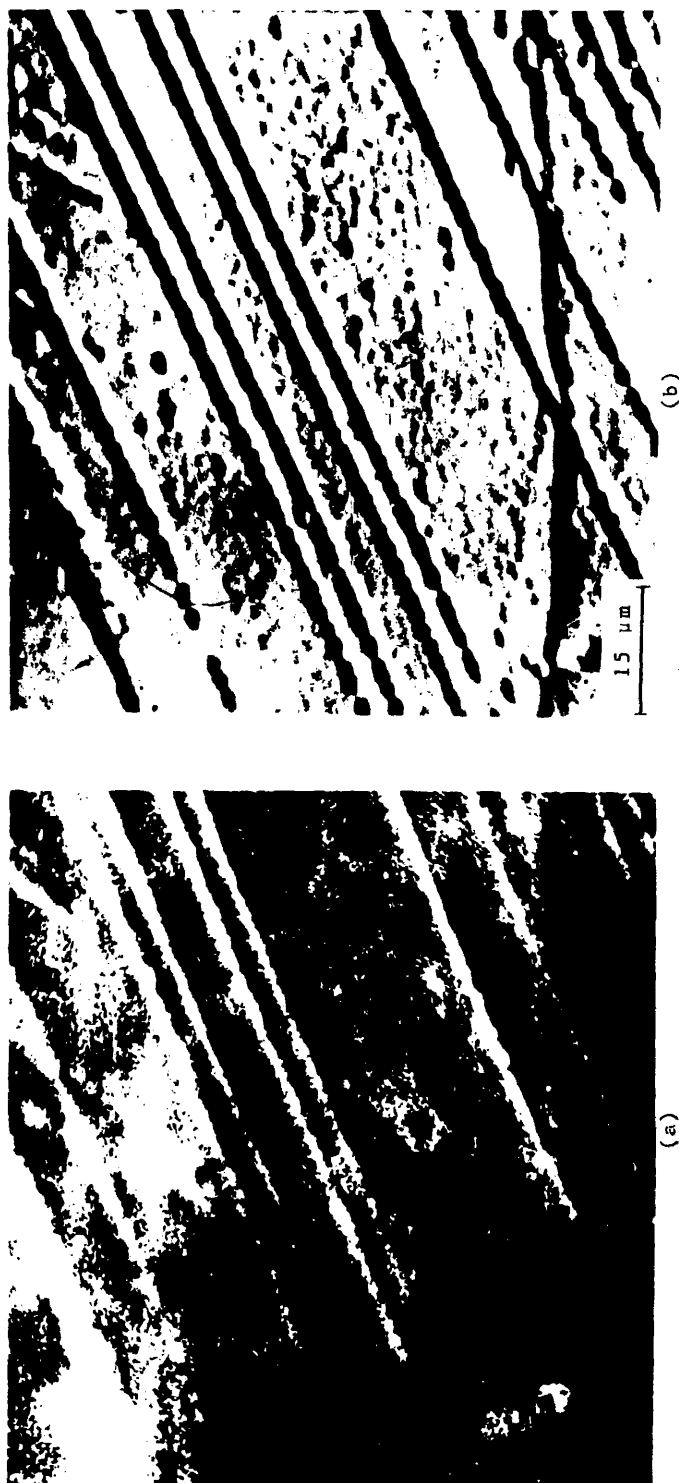
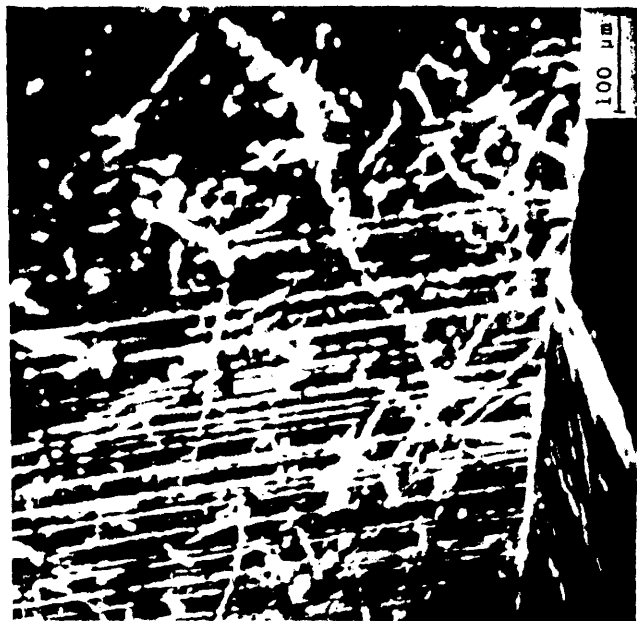
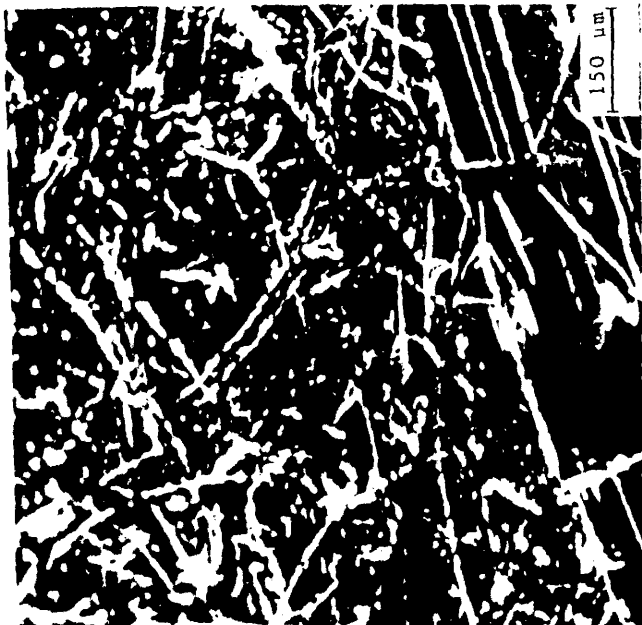


Fig. VI.3 Bandas de deslizamiento en un cristal atacado selectivamente.

- a) Imagen de catodoluminiscencia.
- b) Imagen del modo emisor.



(a)



(b)

Fig. VI.4 Imagen de catodoluminiscencia de un cristal deformado.

a) Sin recocer.

b) Recocido durante ~ 15 min. a 800°C en vacío $\sim 10^{-5}$ Torr.

6.1.2 Contraste con M.O. con luz polarizada.

La microscopía óptica con luz polarizada, es una técnica especialmente útil para poner de manifiesto los campos de tensiones residuales, cuando éstas provocan la aparición de la birrefringencia en el cristal (apartado 3.6). De ahí, que sea una técnica que se haya utilizado con frecuencia para estudiar cristales deformados. En particular Stokes y col. [150] la han utilizado para revelar las bandas de deslizamiento.

Para constatar la influencia de los campos de tensiones sobre la catodoluminiscencia, se han observado distintos -- cristales deformados entre 1% y 5%. En el intervalo comprendido entre 1% y ~4% las muestras aparecen con gran cantidad de bandas de deslizamiento en su superficie.

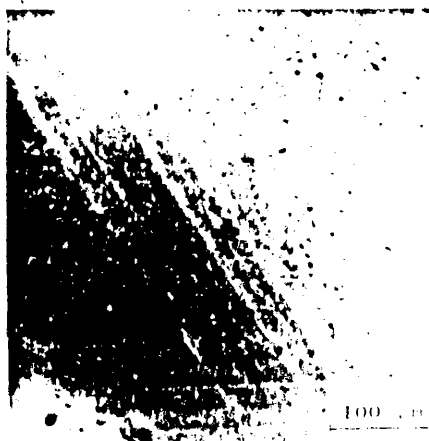
En general, el contraste con que aparecen con esta técnica, depende de la orientación del plano de polarización con respecto a la posición en que se encuentre la muestra. En las condiciones en que las hemos detectado, suelen aparecer como líneas más claras que el fondo, tal es el caso de las microfotografías de las Fig. VI.5 a y b.

La mayoría de las muestras deformadas entre el ~4% y el ~5%, aparecen con gran cantidad de fisuras y una superficie muy irregular, que imposibilita una adecuada observación de las muestras con esta técnica. No obstante, la presencia de fisuras no se ha encontrado que sea privativa de los cristales más deformados. Así por ejemplo, en un cristal deformado 1,8% como el de la Fig. VI.5, se aprecia claramente la presencia de fisuras en las direcciones $\langle 110 \rangle$.

Han sido propuestos diversos mecanismos para explicar --



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. VI.5 (a) y (b) Líneas de deslizamiento en un cristal de MgO deformado vistas con M.O. con luz polarizada.
 (c) y (d) Imágenes obtenidas con M.O. con luz polarizada y M.E.B. (modo CL) respectivamente, de una misma zona de un cristal deformado de MgO con fisuras en la dirección $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

la formación de fisuras en los planos de deslizamiento entre los que cabe destacar el de Stroh y el de Cottrell [151] como aquellos que usualmente se aceptan como más creíbles o verdaderos; tanto en uno como en otro, el mecanismo se basa en una acumulación de dislocaciones en arista asociadas a los planos de deslizamiento.

Estos hechos junto con la presencia en la imagen de catodoluminiscencia de franjas oscuras en zonas aparentemente con grandes tensiones residuales, como son aquellas en que se produce un entrecruzamiento de planos de deslizamiento, nos ha movido a investigar mediante la M.O. con luz polarizada estas regiones.

Comparando las imágenes obtenidas con M.O. con luz polarizada con las de catodoluminiscencia obtenidas con el M.E.B. (Fig. VI.5 c y d), se observa que los brazos del aspa - que se ve en la imagen CL, corresponden en la de M.O. con luz polarizada, a fisuras cuya proximidad a la superficie, del orden de la profundidad de penetración del haz, sería la causante del decrecimiento de la intensidad de la emisión lumínica, por razones obvias de falta de material; mientras que las zonas alrededor de las fisuras se muestran en la imagen de catodoluminiscencia como zonas de emisión preferente.

6.1.3 Interpretación y discusión de los resultados.

Dado que esta técnica de catodoluminiscencia es empleada por primera vez para estudiar los monocristales de MgO deformados por compresión, es necesario dar una respuesta a ciertas preguntas que se plantean, tales como ¿Qué tipos de mecanismos están implicados en los procesos radiativos de las bandas de deslizamiento?. ¿Son los mismos mecanismos que ac-

túan en cristales no deformados (Vg.: impurezas) pero actuando con mayor eficiencia, o son otros?, etc.

Con objeto de responder a preguntas como éstas y dar una explicación satisfactoria a los resultados obtenidos, intentaremos formular una hipótesis sobre la naturaleza del mecanismo de emisión que rige en los cristales deformados.

Como hemos visto en el capítulo anterior, la emisión de luz asociada a defectos como subfronteras de grano y dislocaciones, provocan variaciones de contraste en la imagen de catodoluminiscencia. Suponíamos entonces, que el mecanismo que actuaba en las recombinaciones radiativas estaba ligado a las atmósferas de defectos puntuales, incluidas las impurezas. Cabe preguntarse por tanto, si es posible mantener un mecanismo de este tipo asociado a los defectos, como causa principal del aumento de la intensidad de catodoluminiscencia, así como del contraste observado en las bandas de deslizamiento. En este sentido, conviene analizar qué efectos produce la deformación plástica sobre los defectos e impurezas.

En general, se puede considerar a la deformación plástica, como un método de introducir en el cristal nuevos tipos de defectos estructurales, que suelen tener configuraciones complicadas, tales como dipolos y lazos de dislocación, aglomerados de vacantes y/o intersticiales y redes de dislocaciones, sin por ello excluir los efectos que puede tener sobre las impurezas, como por ejemplo provocando nuevas redistribuciones inhomogéneas de las mismas en el cristal, cambios de valencia, etc.

Así pues, existe la posibilidad de que la catodoluminiscencia asociada a los cristales deformados esté gobernada

por un mecanismo regido por las impurezas y/o los defectos ge
nerados en el proceso de deformación plástica.

Sin embargo, las analogías encontradas entre nuestros -
resultados de catodoluminiscencia y los de fotoluminiscencia
obtenidos por Y. Chen [152] nos inducen a creer poco proba-
ble un mecanismo de recombinación radiativa en que estén im
plicadas las impurezas.

Y. Chen y Col. [152] observan que al excitar una muestra
de MgO con luz ultra-violeta (2,9 eV) se produce una luminis
cencia azul cuya intensidad es máxima en aquellas zonas en -
que hay una acumulación de tensiones residuales, al igual -
que ocurre en nuestras observaciones de catodoluminiscencia,
en las que se ve una luminiscencia de color fundamentalmente
azul y una mayor emisión en zonas en que hay una acumulación
de tensiones residuales. Del mismo modo, observan que los --
cristales deformados presentan un aumento de la luminiscen-
cia respecto a los no deformados, asociada a las bandas de -
deslizamiento de manera análoga a como hemos descrito en --
nuestras observaciones de catodoluminiscencia (ver apartado
6.1.1).

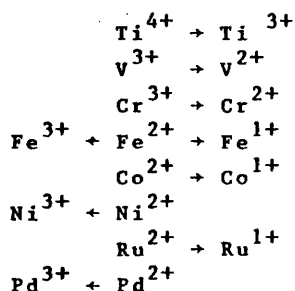
Estos autores [152] dan una serie de argumentos que pue-
den hacerse extensivos a los procesos de recombinación radia
tiva que produce la señal CL, por los que juzgan que el meca
nismo implicado en los procesos de luminiscencia no está de-
terminado por las impurezas y sí probablemente por los com--
plejos de vacantes y en especial los correspondientes a io-
nes de oxígeno. A continuación damos algunos argumentos por
los que descartamos a las impurezas como responsables de la
CL azul de los cristales deformados.

a). Las medidas de absorción óptica a temperatura ambien

te (~ 295 K) de los cristales de MgO deformados realizadas por diversos autores [152,153,154,155] detectan una banda de absorción característica de estos cristales, centrada en 5,7 eV, cuya evolución obedece a una relación de Mollwo-Ivey que suele interpretarse como debida a mecanismos en los que están implicadas las vacantes.

b). Mediante medidas de resonancia paramagnética, Sibley y Col. [153] no han podido encontrar una relación obvia entre las bandas de absorción y las impurezas.

c). Cuando los óxidos alcalinotérreos como el MgO son sometidos a los efectos de una radiación ionizante - como rayos- γ o rayos-X, se sabe [156] que inducen en ciertas impurezas que contiene el cristal, un cambio de valencia, que se puede expresar de la manera siguiente:



No obstante, no se han observado bandas de absorción - óptica ni antes ni después de someter a los cristales a la acción de una radiación ionizante, lo cual descarta la posibilidad de un mecanismo de cambio de valencia.

d). Para finalizar con este tipo de argumentos, digamos que recientemente Meltón y Col. [157] estudiando la influencia de la deformación sobre la luminiscencia de cristales de MgO, han encontrado que no hay diferencias entre la luminiscencia asociada a los cristales deformados con gran pureza y la asociada a -- cristales relativamente impuros (99,95%).

Queda claro por tanto, que el mecanismo que da lugar a la emisión de catodoluminiscencia en los cristales deformados de MgO, debe de estar relacionado con los nuevos defectos estructurales generados en el proceso de deformación plástica y no a las impurezas.

Se puede entonces plantear una hipótesis basada en un mecanismo en el que estén implicadas las dislocaciones, los aglomerados de vacantes y/o intersticiales o ambos conjuntos de defectos.

Sin embargo, si tenemos en cuenta lo expuesto en el capítulo anterior sobre el comportamiento catodoluminiscente de las dislocaciones, cabe esperar que el mecanismo que domina los procesos radiativos en las bandas de deslizamiento, no estén implicadas las dislocaciones sino las vacantes y/o intersticiales que se producen preferentemente en estas zonas, ya que como se ha observado, las bandas de deslizamiento de los cristales atacados selectivamente dan lugar siempre a una emisión de mayor intensidad que la del fondo, lo cual no ocurriría con las dislocaciones, cuya emisión variaba dependiendo del grado de decoración, llegando el caso de no ofrecer contraste alguno en la imagen CL.

No obstante, creemos que la prueba definitiva la dan -- nuestras observaciones de catodoluminiscencia de los cristales

les recocidos.

Para conseguir que las dislocaciones se muevan en el -- cristal por efectos de recocido es necesario llegar a tempe raturas superiores a los $\sim 800^{\circ}\text{C}$ (que es a la que hemos sometido nuestras muestras [158] por consiguiente si se supone un mecanismo en el que los procesos de recombinación radiativa estén regidos por las dislocaciones, un recocido como el efectuado no tendría mayores efectos sobre la emisión CL asociada a las bandas de deslizamiento, que como es bien sabido son zonas con gran número de dislocaciones. Sin embargo, los recocidos a que hemos sometido los monocristales de MgO previamente deformado, influyen disminuyendo la intensidad CL asociada a las bandas, lo que excluye la posible participación en el mecanismo luminiscente de las dislocaciones.

Por consiguiente, tan solo queda la posibilidad de que sean las vacantes y/o los intersticiales los responsables de la emisión CL azul observada en los cristales deformados por compresión.

Existen algunos argumentos que no son favorables a una hipótesis de intersticiales y en cambio, sí hay numerosas razones por las que considerar las vacantes como intentaremos exponer a continuación.

Y. Chen y Col. [159] suponen que puesto que la irradiación con electrones energéticos [160,161], neutrones [162] o iones pesados no producen vacantes catiónicas aisladas -- por colisiones elásticas, los desplazamientos de intersticiales son inestables, recombinándose rápidamente con la vacante. Estos mismos autores [159] comprueban que en cristales deformados sucede algo análogo, es decir, que las vacan

tes de ion magnesio o no se generan, o no son estables a temperatura ambiente.

F. Seitz [163] ha discutido hace ya casi treinta años, la posibilidad de generar vacantes al moverse las dislocaciones e interaccionar entre ellas en el proceso de deformación plástica. A este respecto, Klein y Gager [164] suponen que el movimiento no conservativo de los "jogs" de dislocación producidos en la intersección de zonas en donde la densidad de dislocaciones es alta, genera gran número de defectos puntuales, tales como vacantes. Desde este punto de vista, es difícil dar cuenta de las vacantes simplemente por el movimiento de las dislocaciones helicoidales en el cristal y sobre las intersecciones de las bandas de deslizamiento, ya que los "jogs" resultantes son de tipo intersticial más bien que de tipo vacante. Relacionado con estos hechos señalemos la identificación hecha por Wertz y Col. [165] de centros F y por tanto de vacantes iónicas negativas, mediante medidas de resonancia paramagnética electrónica en cristales de MgO deformados.

Turner y Col. [166,167] han sugerido, anteriormente al trabajo de Y. Chen y Col. [152], un mecanismo en el que están implicados los pares de vacantes, con el que se pretendía dar una explicación a la aparente independencia entre la banda de absorción óptica centrada en 5,7 eV y la banda F.

Newton y Sibley [168] opinan que si las vacantes de ion magnesio no son estables o no se pueden generar en el proceso de deformación entonces todo el efecto se centrará en los iones de oxígeno de la red, siendo necesario para mantener la neutralidad eléctrica del cristal, que se produzcan tanto vacantes del ion negativo como intersticiales.

De hecho diversos autores [169,170,171,172] han observado mediante M.E.T. lazos de dislocación de vacantes e intersticiales.

Sibley y Col. [153] han investigado los efectos de la deformación en monocristales de MgO, en función de la señal de resonancia de spin-electrónico, de la luminiscencia y de la absorción óptica que presentan estos cristales. Encuentran estos autores [153] que la deformación no modifica el espectro de resonancia de spin-electrónico (RSE) de los cristales de MgO, sin embargo, cuando estos cristales son irradiados con rayos- γ , que como se sabe producen pares electrón-hueco, se detecta la presencia de centros F^+ , producidos cuando un electrón es capturado por un ión de vacante negativa.

Newton y Sibley [168] han investigado la posibilidad de una dependencia entre la luminiscencia y el grado de deformación. Encuentran una relación lineal de la banda de emisión de 2,88 eV (430 nm)* característica de la tensión-deformación y de la banda de absorción óptica de 5,7 eV (215), aunque para esta última la pendiente es la misma para deformaciones por encima del 3%.

Recientemente R. González y Col. [173] han estudiado la dependencia de la intensidad de catodoluminiscencia con el grado de deformación, encontrando al igual que Newton y Sibley [168] una dependencia lineal entre el ~1% y ~5% de deformación (Fig. VI.6). Dado que los cristales empleados por R. González y Col. [173] se han obtenido del mismo bloque -

(*) La emisión de 2,88 eV (430 nm) se produce al excitar los cristales de MgO deformados plásticamente con fotones de 5,28 eV (235 nm).

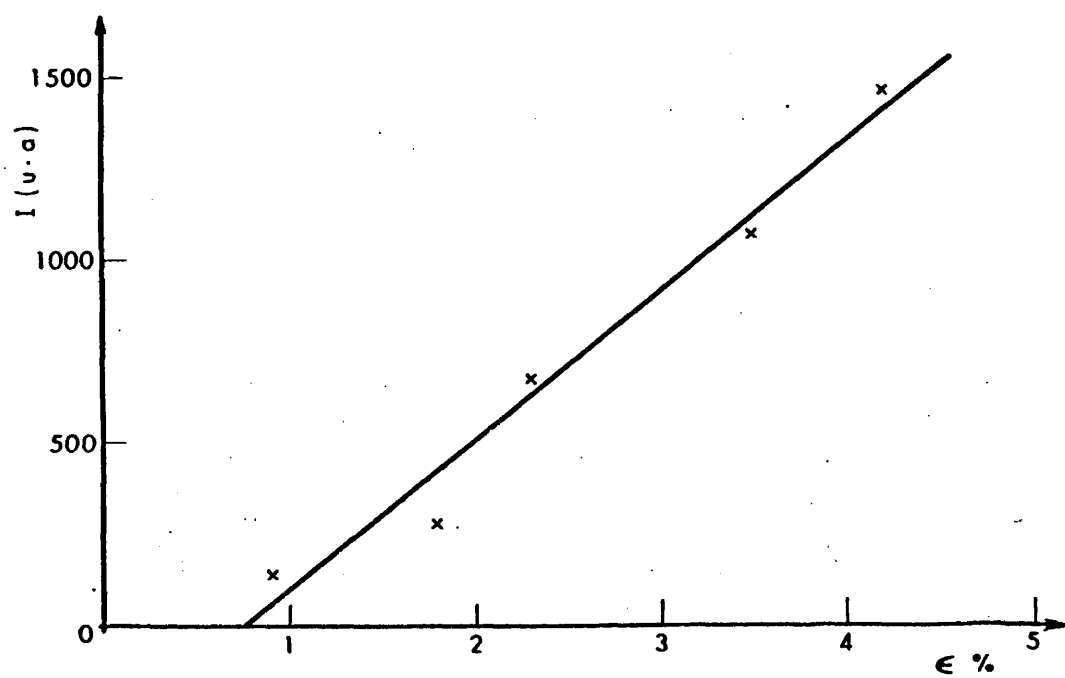


Fig. VI.6 Intensidad CL total por unidad de longitud del cristal en función de la deformación plástica.

del que se han extraído los restantes cristales de MgO, con los que se ha realizado este trabajo, cabe pensar en la existencia de una relación entre los mecanismos responsables de los fenómenos ópticos de absorción, fotoluminiscencia, y los de emisión catodoluminiscente asociada a las bandas de deslizamiento de nuestros cristales de MgO.

Un argumento que nos confirma esta analogía es la similitud entre los resultados a que llegan estos autores [168] al observar los efectos del recocido sobre la banda de emisión de 2,88 eV (430 nm) y los nuestros.

Efectivamente, Newton y Sibley [168] observan que la -- mencionada banda de emisión desaparece al recocer las muestras de MgO deformado a una temperatura de $\sim 827^{\circ}\text{C}$, lo que -- está de acuerdo con nuestras observaciones, ya que como se recordará (ver apartado 6.1.1), la intensidad de catodolumiiniscencia disminuye apreciablemente al someter las muestras a recocidos de unos 15 minutos de duración y una temperatura de $\sim 800^{\circ}\text{C}$ (Fig. VI.4)

Estos resultados nos hacen formular una hipótesis en la que el mecanismo responsable de la catodoluminiscencia que caracteriza a los cristales deformados plásticamente en compresión, está constituido por diversos complejos de defectos puntuales y especialmente por aglomerados de vacantes -- de oxígeno que se acumulan en el proceso de deformación plástica en zonas con gran densidad de dislocaciones, tales como los planos de deslizamiento.

Con esta hipótesis se explicaría el aumento de la intensidad de catodoluminiscencia observado alrededor de las -- grietas producidas en el proceso de deformación (ver apartado 6.1.2), ya que como se ha comprobado [174] en dichas zo-

nas hay una gran densidad de dislocaciones, por lo que el número de complejos puntuales que actúan como centros de re combinación radiativa, es mayor que en zonas colindantes.

El espectro de frecuencias de la emisión catodoluminiscente de los monocristales de MgO , no ha entrado dentro de los objetivos que se pretendían cubrir en el presente trabajo, sin embargo, recientemente Datta y Col. [175] han publicado a este respecto un excelente artículo sobre el tema, - que consideramos útil resumir para tener una mejor visión - del fenómeno e intentar explicar la emisión roja observada mediante registro fotográfico en color (ver apartado 3.8.2) en nuestros cristales de MgO .

Así pues, estos autores [175] encuentran que el espectro de los cristales no deformados en un rango entre 4,13 eV y 1,46 eV (300 nm y 850 nm) consiste en tres bandas, dos de ellas solapadas en el intervalo comprendido entre 4,13 eV y 1,90 eV (300 nm y 650 nm) cuyos picos respectivos están situados en 2,92 eV y 2,54 eV (425 nm y 488 nm) y la tercera situada en 1,71 eV (726 nm). Mientras que después de la deformación (1,27% en compresión) el espectro en el intervalo comprendido entre 4,13 eV y 1,90 eV (300 nm y 650 nm), - consiste en una sola banda ancha de emisión más intensa, - con un máximo centrado en 2,66 eV (466 nm). La banda centrada cerca de la región infrarroja en 1,71 eV (726 nm) parece que no es afectada por la deformación.

Puesto que según estos investigadores [175] la banda roja correspondiente al espectro de catodoluminiscencia de los cristales de MgO , es independiente de si el cristal está o no deformado, es muy probable que la citada emisión esté determinada por un mecanismo fundamentalmente de impurezas.

Esta hipótesis estaría de acuerdo con las observaciones realizadas por algunos investigadores que hallan una banda de luminiscencia roja ($\sim 1,7$ eV) y que atribuyen a transiciones producidas por recombinaciones radiativas al capturar un ión de impureza Cr^{3+} a un hueco $[153,176,177]$.

Sin embargo, según Datta $[178]$ los recocidos en atmósferas reductoras (H_2 o Co) producen considerables cambios en la banda roja del espectro, que parece indicar una participación del Fe en el mecanismo catodoluminiscente. Esto nos sugiere que la catodoluminiscencia roja que observamos en las diapositivas en color, se deba a un mecanismo determinado por centros complejos de impureza, especialmente de Fe y/o Cr.

6.1.4 Deformación GaP. Contraste de CL de las bandas de deslizamiento.

Las muestras de GaP se deformaron por compresión en un rango comprendido entre el 0,5% y el 5,5%. En aquellas muestras que se sometieron a un mayor grado de deformación se observa un proceso de agrietamiento generalizado que se acentúa extraordinariamente por encima del 5%.

Como ya apuntamos en el apartado 3.2.2, para iniciar el proceso de deformación plástica, es necesario calentar las muestras a $\sim 900^\circ\text{C}$ y actuar con cargas mayores a 1 Kgr/mm^2 (Vg.: para 0,5% de deformación hemos aplicado una carga de $\sim 3 \text{ Kgr/mm}^2$). A estas temperaturas tan elevadas la oxidación y descomposición del GaP transformándose en GaPO_4 , Ga_2O_3 y P_2O_5 $[179]$ es un factor que hay que tener en cuenta. Para solventar en parte este problema, M. Gershenzon y R.M. Mikulyak $[179]$ han calentado lentamente las muestras en aire dejando que las superficies se recubrieran de una capa

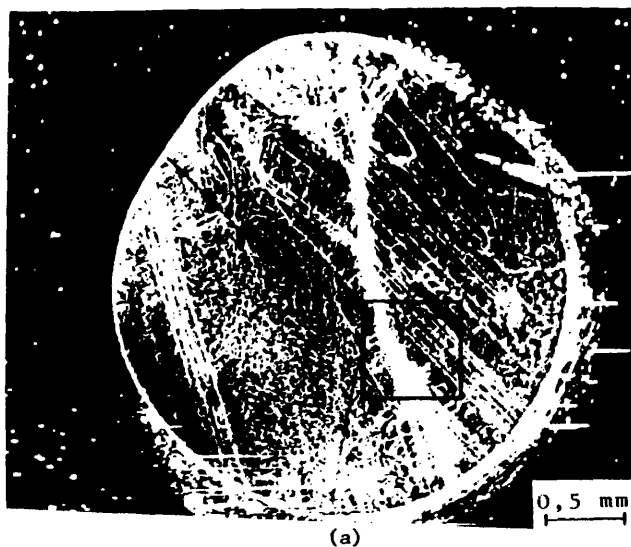
de CaPO_4 que impide la oxidación del resto de la muestra. Sin embargo, en nuestro caso hemos obtenido buenos resultados deformando en una atmósfera inerte de gas argón.

Las muestras una vez cortadas y pulidas como hemos descrito en el capítulo 3, se introdujeron en el M.E.B. para su observación.

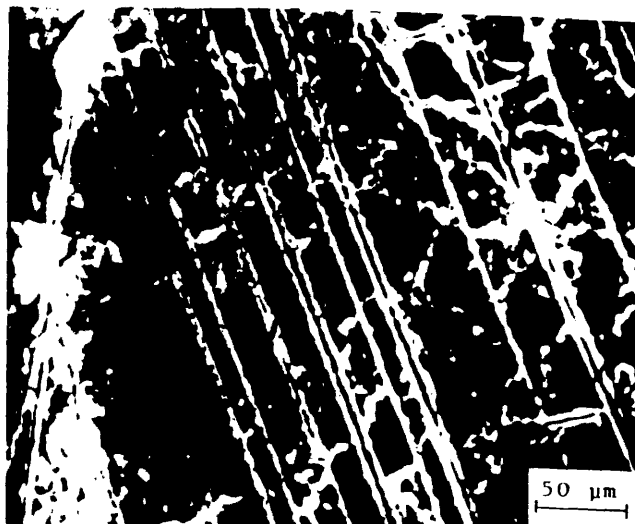
Una característica destacable de las imágenes de catodoluminiscencia de estos cristales deformados por compresión, es la presencia de unas líneas que cruzan la superficie y que hemos identificado como bandas de deslizamiento. Para ello y puesto que las muestras empleadas son policristalinas y el ataque químico presenta dificultades de interpretación según cual sea la orientación de los granos de la superficie de la muestra, nos decidimos a utilizar la M.O. -- con luz polarizada, como se puede ver en el apartado siguiente.

Las bandas de deslizamiento aparecen en la imagen de catodoluminiscencia brillantes respecto al fondo (ver Fig. -- VI.7) lo que delata la existencia de procesos de recombinación que aumentan el rendimiento luminiscente. No obstante, la intensidad de la emisión asociada a ellas, es apreciablemente menor que la de las zonas laterales de emisión preferente de la mayor parte de las fronteras de grano, tal y como puede observarse en la microfotografía de la Fig. VI.7.

Además de las bandas de deslizamiento, se observan en la imagen de catodoluminiscencia otras manchas brillantes distribuidas por la muestra aleatoriamente y que aparecen también, aunque en menor número, en los cristales no deformados, habiéndoselas relacionado con las dislocaciones. Del mismo modo, se observan algunas líneas quebradas oscuras ro



(a)



(b)

Fig. VI.7 Microfotografías de una muestra de GaP deformado ~3% observada en el modo CL del M.E.B. a) Imagen a bajos aumentos b) Detalle en el que se aprecian las líneas de deslizamiento y la frontera de grano.



50 μm

Fig. VI.8 Imagen CL en colores de una muestra de GaP policristalina deformada ~3%, obtenida a través de un microscopio óptico acoplado al M.E.B. ($E_0=25$ KeV, $i_a=2 \cdot 10^{-6}$ A)

deadas de una zona de emisión preferente más intensa que el fondo, (Fig. VI.7) cuyos extremos se encuentran sobre las - bandas de deslizamiento, tendiendo estas líneas a orientarse perpendicularmente a las bandas de deslizamiento.

La observación directa de la luminiscencia producida - por la excitación de electrones a través de un microscopio óptico acoplado al M.E.B. (apartado 3.8.2) nos ha permitido conocer, aunque "a groso modo", la distribución espacial - del espectro de frecuencias en la superficie de las mues-- tras. Encontramos que la emisión catodoluminiscente asocia da a las bandas es fundamentalmente verde y con la misma - tonalidad que la emitida en torno a las fronteras de grano, como se puede apreciar en la microfotografía en color de la Fig. VI.8.

Como en los cristales no deformados, aparece en algunos granos, una emisión de color anaranjado procedente de un -- conjunto formado por pequeñas manchas con dimensiones del - orden de $4\mu\text{m}$ que no se detectan en las microfotografías - electrónicas obtenidas a través del fotomultiplicador, debi do muy probablemente a la menor eficiencia cuántica para es tas longitudes de onda.

6.1.5 Contraste con M.O. con luz polarizada.

Una vez preparadas las muestras deformadas tal y como - se ha descrito en el apartado 3.6, se observaron en el mi-- croscopio óptico manteniendo los polarizadores cruzados.

El contraste producido por la birrefringencia ligada a las tensiones residuales de las muestras de GaP observadas, revelan un aumento en aquellas zonas en que el gradiente de tensiones es mayor, como las debidas a los trazos de los --

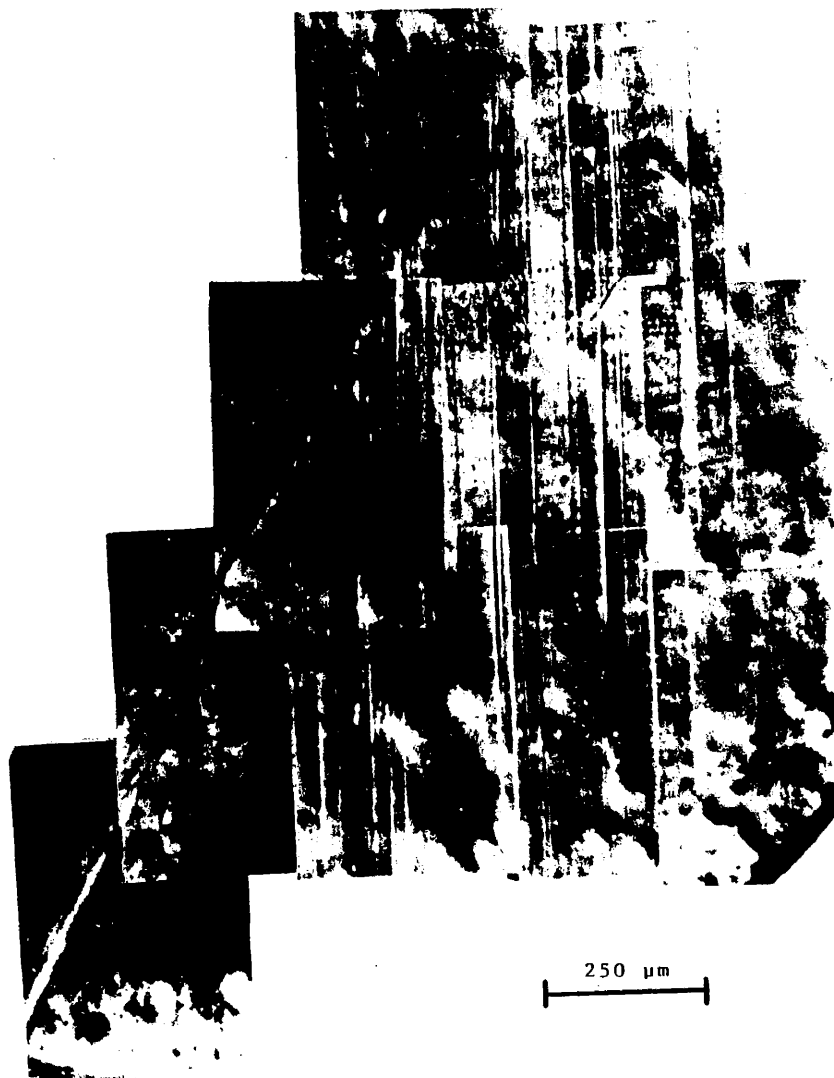


Fig. VI.9 Imagen de una muestra de GaP deformado ~3% vista con M.O. con luz polarizada en la que se aprecian claramente las líneas de deslizamiento y la interacción de estas con una frontera de grano.

planos de deslizamiento, a lo largo de los cuales se han movido las dislocaciones. Estas direcciones se pueden ver claramente contrastadas en la Fig. VI.9.

Las líneas de deslizamiento cruzan la muestra invirtiendo bruscamente el contraste en aquellas zonas en que hay una mayor tensión, como por ejemplo los puntos de intersección de dichas líneas con una frontera de grano, Fig. VI.9. Al igual que en la descripción del contraste de las dislocaciones individuales, se encuentra una dependencia entre el contraste y la orientación de la zona observada, con respecto al plano de polarización. Asimismo se observan líneas de deslizamiento, la mayoría de las cuales dan un contraste constante en amplias zonas de la superficie de la muestra, mientras que en otras se aprecia una variación local del contraste que recuerda el provocado por las dislocaciones que Hilgarth [139] consideraba decoradas. No obstante, no parece que haya aquí la misma relación que entre el contraste obtenido con esta técnica para las dislocaciones aisladas y su emisión de catodoluminiscencia.

6.1.6 Interpretación y discusión de los resultados.

Estudios precedentes sobre el comportamiento catodoluminiscente de los diodos emisores de luz verde (LED'S) de GaP sometidos a procesos de deformación plástica, indican que la deformación induce en estos diodos una disminución en el rendimiento cuántico, ligada a la aparición de bandas de deslizamiento oscuras [149,180] y a un aumento de la densidad de dislocaciones [181,182].

Estos resultados no parecen concordar con los que hemos obtenido, puesto que como se ha hecho mención en el apartado 6.1.4, las bandas de deslizamiento se observan brillan-

tes en la imagen de catodoluminiscencia. Este hecho se puede interpretar como un aumento del rendimiento de la catodo luminiscencia en dichas zonas, que a su vez puede expresarse en función de las vidas medias que determinan la relajación de la excitación en el modo radiativo correspondiente (ver final del apartado 5.1), $\eta = \tau_{nr}(\tau_r + \tau_{nr})^{-1}$. Si nos fijamos en esta ecuación, queda claro que solo puede aumentarse η disminuyendo la vida media de los procesos radiativos τ_r o aumentando la de los no radiativos.

Supongamos que el aumento de la emisión en las bandas de deslizamiento se deba a un aumento de la vida media de los procesos no radiativos τ_{nr} . ¿Es posible mantener esta suposición? y siendo así, ¿a qué tipo de mecanismo luminiscente se llega?, veamos:

Se sabe por medidas efectuadas usando detectores de banda ancha ($500 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$) que para la luminiscencia -- verde excitada por haces de electrones con gran energía -- ($\sim 10^5 \text{ W cm}^{-2}$) a temperatura ambiente, el proceso de recombinación dominante a través de la banda prohibida, es por lo general no radiativo [8]. Aunque también se han observado aumentos en el rendimiento de la luminiscencia verde en susstratos de tipo-n, dopados con impurezas de N ($N_D - N_A > 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Se ha especulado mucho sobre los mecanismos que controlan la vida media de los procesos no radiativos τ_{nr} , por -- ejemplo se ha sugerido la recombinación en estados profundos de complejos Si-O [183] e impurezas de Cu [184]. Jordan y Col. [185] han investigado indirectamente el papel de las vacantes de galio, Ga, en cristales crecidos de tipo-p, dando como resultado algunas pruebas convincentes, que han asociado la vida media de los portadores minoritarios τ_m con --

la concentración de vacantes de Ga producidas termodinámicamente.

Wight [8] pone especial énfasis en los avances conseguidos en la clasificación cuantitativa de los procesos dominantes no radiativos en GaP de tipo-n, clasificándolos como:

- 1). Recombinación en niveles de defecto profundos situados aproximadamente a 0,75 eV por encima de la banda de valencia.
- 2). Recombinación en dislocaciones limitada por la difusión.
- 3). Recombinación superficial.

Peaker y col. [186] han hallado una relación entre la concentración de trampas $E_T = E_V + 0,75$ eV (donde E_T representa la energía de la trampa, y E_V la de la banda de valencia), en GaP crecido en epitaxia líquida y la densidad de las dislocaciones en el sustrato. Han intentado determinar la naturaleza del defecto, en especial si podía deberse a impurezas, sin conseguir resultados positivos a este respecto. Sugieren por tanto, que el defecto podría estar ligado a las dislocaciones.

Más recientemente, Hamilton y col. [187] han estudiado con detalle el nivel de defecto $E_V + 0,75$ eV. Encuentran que el mencionado defecto aparece en muestras de GaP crecidas en distintos laboratorios y empleando diversas técnicas. Observan además que dicho nivel controla la vida media de los portadores minoritarios en GaP tipo-n, lo que es equivalente a gobernar los procesos que dan lugar a la catodoluminiscencia.

Estos autores [187] comprueban que la concentración de estos defectos ($E_V + 0,75$ eV) puede ser controlada y reproducida, aumentando al recocer las muestras de GaP bajo condiciones en que haya una pérdida de fósforo en el cristal. Por lo que sugieren que este nivel debe estar relacionado con las vacantes de fósforo, sin embargo, no descartan la posibilidad de una redistribución de alguna impureza, debida quizás a un contaminante metálico.

Experimentalmente [187] han encontrado que el número de trampas $E_T = E_V + 0,75$ eV está relacionado con la vida media de los portadores minoritarios, con la velocidad térmica V_t y con la sección eficaz de captura de la trampa $\sigma_p = 6.10^{-14}$ cm² por

$$N_T = \frac{1}{\tau_m \sigma_p V_t} \quad (6.1)$$

Si la probabilidad de recombinación de los portadores minoritarios $P = \tau_m^{-1}$, se escribe como la suma de las probabilidades de recombinación de los procesos radiativos y no radiativos

$$P = P_r + P_{nr} \quad (6.2)$$

resulta evidente que la probabilidad de recombinación aumenta por un aumento de la probabilidad de recombinación radiativa, lo que se reflejaría en un crecimiento del rendimiento interno η en aquellas zonas en que exista un mayor número de trampas. Sin embargo, en el GaP sin dopar $P_r \ll P_{nr}$ lo que implica que $P \approx P_{nr}$, es decir, que bajo esta hipótesis las trampas $E_T = E_V + 0,75$ eV actuarán como centros de recombinación no radiativa, disminuyendo por consiguiente el rendimiento interno del material.

Resulta difícil de mantener un mecanismo de recombinación que disminuya la probabilidad de los procesos no radiativos. No obstante, y por lo que acabamos de exponer, parece factible una hipótesis en la que el rendimiento catodoluminiscente asociado a las bandas de deslizamiento, quede determinado por un aumento de la probabilidad de recombinación radiativa controlada por un mecanismo relacionado con las vacantes de fósforo.

Se podría explicar de esta forma el aumento de la I_{CL} -- que hemos observado en las zonas laterales de emisión preferente de las fronteras de grano, después del proceso de deformación, ya que a la temperatura de 900°C habría una pérdida de fósforo que daría lugar a un proceso de formación de vacantes, aparte de las producidas al aplicar la tensión en la deformación plástica.

Durante el recocido de 1 hora, a que se somete la muestra en el proceso de deformación, habrá una difusión de vacantes hacia la frontera acumulándose en las proximidades, que favorecerán la difusión de impurezas y la generación de nuevos centros de recombinación radiativa.

El GaP tiene una banda prohibida indirecta con energía de 2,25 eV (ver apartado 3.1.1) asimilable a la energía de un fotón verde, y puesto que la catodoluminiscencia asociada a las bandas de deslizamiento es fundamentalmente verde (Fig. VI.8) cabe esperar que el mecanismo que determine los procesos radiativos esté formado por estados muy próximos a los bordes de banda.

Hay cuatro procesos de recombinación que se cree producen cantidades medibles de luminiscencia en la región verde (amarilla) del espectro, a temperatura ambiente y son:

- a). Recombinación de excitón libre.
- b). Recombinación de excitones ligados a átomos aislados de impurezas de nitrógeno.
- c). Recombinación de excitones ligados a átomos ligados a pares de átomos de nitrógeno vecinos.
- d). Recombinación de huecos libres en donadores neutrales.

Todos ellos a excepción del primero, llevan consigo niveles de energía debidos a impurezas que se han podido incorporar al cristal intencionadamente o no durante el proceso de formación del cristal.

Tanto el segundo como el tercer proceso suponen la participación de átomos de nitrógeno, dado que el nitrógeno no se ha detectado en nuestros policristales, según fuentes de la Casa suministradora ($< 0,3$ p.p.m.) resulta poco probable que estos procesos de recombinación radiativa verde (amarilla) estén asociados a las bandas de deslizamiento.

Consecuentemente, se puede sugerir que el mecanismo que da lugar a la catodoluminiscencia verde (amarilla) asociada a las bandas de deslizamiento, se deba a distintos procesos, unos en los que podrían estar implicadas las vacantes de fósforo y otros que estarían ligados a impurezas y a la recombinación de excitones libres en dichas zonas, aunque esta última posibilidad suponemos que se podría comprobar en posteriores estudios, trabajando a bajas temperaturas (80 K) e identificando los picos correspondientes en el espectro de catodoluminiscencia.

Respecto a los posibles complejos de impureza que pueden producir una emisión catodoluminiscente verde, aparte de -- los procesos en que están implicados los átomos de N, se sa -- be [100] que los pares donador-aceptor formados por Si-C, - S-C, Si-Zn, y S-Zn emiten en dicha emisión. Sin embargo, de estas cuatro impurezas tan solo el C ha sido detectado en - 1 p.p.m., pero el límite de detección de los análisis faci- litados por la Casa suministradora de los policristales de GaP, para estas impurezas es: Si (2,0 p.p.m.) S (1,0 p.p.m.) Zn (0,06 p.p.m.). Con estos datos parece lógico que la emi- sión verde esté determinada más probablemente por pares de - Si-C y/o S-C que por Si-Zn, S-Zn.

Los resultados obtenidos por Davidson y Col. [149] y por Iwamoto y Kasani [180] respecto al carácter fundamentalmente no radiativo de los procesos de recombinación en las bandas de deslizamiento, son difíciles de interpretar a la vista - de nuestros resultados (en los que las bandas de deslizamien- to se muestran como zonas de recombinación radiativa prefe- rente) si no se tiene en cuenta las diferencias de los cris- tales utilizados en cada caso, ya que en el primer caso -- [149] se deforma una muestra monocristalina de GaP dopado - con N ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) y en el segundo [180] se deforma un LED de luz verde, que también está dopado con N, mientras que - las muestras empleadas en este trabajo son policristales no- minalmente sin dopar. Estas diferencias pueden estar acen- -- tuadas además por los distintos tratamientos térmicos emplea- dos en el proceso de deformación entre estos autores [149,180] y nosotros.

Por otra parte, como es bien sabido, la formación de fi- suras va acompañada de una acumulación de dislocaciones, su- poniéndose generalmente que en la zona de ensanche de la -- misma se produce una deformación plástica. Estos hechos su-

pondrían desde el punto de vista catodoluminiscente, un aumento de la intensidad en las zonas adyacentes a la fisura, como así ocurre (Fig. VI.7).

Finalmente, intentaremos dar una explicación a las pequeñas agrupaciones de emisión catodoluminiscente roja, detectadas mediante registro fotográfico en diapositiva en color - (ver apartado 3.8.2).

Puesto que la catodoluminiscencia roja se observa tanto en cristales deformados como en no deformados, parece lógico suponer que no dependa de los efectos que se puedan crear en el proceso de deformación, incluyendo en este proceso los efectos que un tratamiento térmico como el dado, pueda causar en la estequiometría de la muestra. Por consiguiente, es de esperar que el mecanismo esté determinado por las impurezas que inevitablemente se incorporan al cristal en el proceso de su formación. A este respecto, hemos dado en el apartado 3.1.2, una lista de impurezas que un análisis de espectrografía de masas da en este tipo de policristales. No obstante, existe una larga lista de impurezas que aunque no se han detectado pueden estar presentes, (según la Casa suministradora del material), de las cuales entresacaremos las que pueden dar lugar a complejos cuyas transiciones radiativas se sabe que están dentro de la banda roja del espectro.

Así vemos que el Zn, S y Si, están dentro de esta lista de impurezas y que el límite de detección es de 0,06 p.p.m. 1,0 p.p.m. y 2,0 p.p.m. respectivamente.

P.J. Dean y Col. [18] han investigado la recombinación radiactiva en GaP, de electrones ligados a átomos donadores de oxígeno de nivel profundo con huecos ligados a átomos -- aceptores de C, Zn y Cd. La recombinación de excitones liga-

dos a parejas de donador-aceptor Zn-O y Cd-O dan lugar a una radiación roja. En particular la recombinación a través de centros Zn-O ha sido extensamente estudiada en GaP por formar parte, estos complejos, de los diodos luminiscentes de luz roja [188,189,190].

Lorenz y Pilkuhn [191] han estudiado el origen de la línea de emisión centrada en 1,96 eV (630 nm) en cristales de GaP. Sus resultados indican que esta línea se debe a recombinaciones en las que están implicadas impurezas sustitucionales de Si en las posiciones de los átomos de Ga.

Por otra parte, Meninger y Col. [100] han observado en zonas de muestras policristalinas de GaP, una fuerte emisión roja. El espectro de CL tiene una ancha banda en la región roja del espectro, cuyo máximo se encuentra en 1,95 eV que suponen es debida a recombinaciones en pares Si-Si y/o S-Si.

Estos resultados nos hacen que consideremos el origen de las pequeñas agrupaciones de puntitos rojos que hemos observado, como producidas por la recombinación en centros de impurezas, que probablemente sean pares Si-Si, S-Si, Zn-O, Ca-O.

6.2 Indentaciones en MgO

Las propiedades mecánicas de los sólidos se caracterizan a menudo por la influencia que ejercen sobre ellas las tensiones inhomogéneas a que se someten. Este es el caso de las pruebas de indentación, en que la concentración de la carga en una determinada zona de la muestra da lugar a un conjunto inhomogéneo de tensiones (ver apartado 3.2.3.).

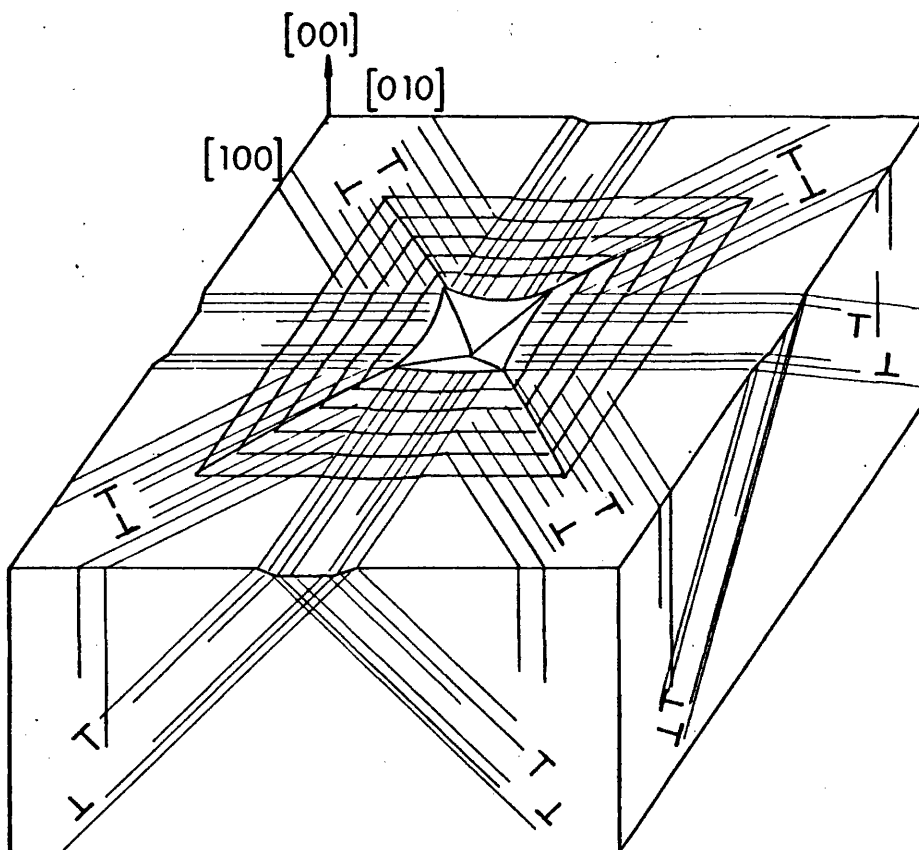


Fig. VI.10 Esquema de la distribución de planos de deslizamiento y dislocaciones, que se producen al indentar con una punta Vickers una superficie (001) - de un cristal de MgO.

Como hemos visto en los apartados precedentes, la I_{CL} de los monocristales de MgO se caracteriza por la influencia que ejercen sobre ella las tensiones residuales, encontrándose que cuando la deformación se ejerce unidireccionalmente -- según $\langle 100 \rangle$ se observan las bandas de deslizamiento como zonas de emisión luminosa preferente.

Así mismo, la deformación compleja producida en los cristales de MgO por indentación, da lugar a un aumento de la catodoluminiscencia cuyo estudio resulta de gran interés para obtener un mejor conocimiento tanto de los mecanismos luminiscentes, como de los que dan lugar a los procesos de deformación.

Los mecanismos de deformación plástica de los cristales con estructura similar a la del MgO, inducidos por un ensayo de concentración de carga, han sido estudiados extensivamente por gran número de investigadores [192, 193, 194, 195, 196]. En particular cuando se indenta una superficie (001) de un monocristal de MgO, con una pirámide de tipo Vickers, se produce en torno a la huella una distribución de dislocaciones característica, generada al actuar los seis planos de deslizamiento del sistema primario $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$; asimismo, se producen un conjunto de líneas de deslizamiento en la superficie (001) orientadas según $[100]$ y $[010]$ que dejan encuadrada a la huella de indentación, (ver Fig. VI.10). La acumulación e interacción de dislocaciones $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ causadas al reaccionar dislocaciones con vectores de Burgers del tipo $\vec{b}_1 = a/2[10\bar{1}]$ con dislocaciones con vectores de Burgers $\vec{b}_2 = a/2[0\bar{1}1]$ según

$$a/2[10\bar{1}] + a/2[0\bar{1}1] \rightarrow a/2[1\bar{1}0]$$

(ver [192]) dan lugar a la formación de fisuras que suelen -- terminar en los vértices del mayor cuadrado que enmarca a la

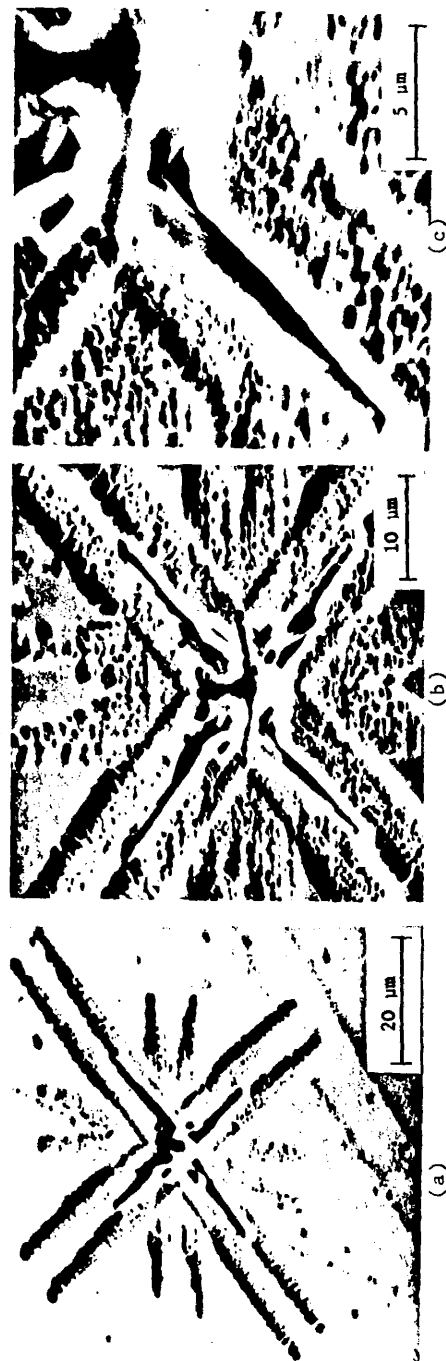


Fig. VI.11 a) Roseta de indentación obtenida mediante ataque químico selectivo
 b) y c) Detalles de la parte central y de una grieta orientada según $\langle 110 \rangle$, respectivamente.

huella y que está formado por el conjunto de líneas de deslizamiento que acabamos de describir.

La distribución de dislocaciones en la superficie indentada (001) corresponde a una roseta con ocho brazos, como la que se muestra en el esquema de la Fig.VI.10. Si se considera que la tensión se aplica según una dirección $[010]$ y que el movimiento de dislocaciones se produce en los planos (110) y ($\bar{1}\bar{1}0$), se encuentra que sólo es compatible el movimiento para aquellas dislocaciones en arista que tengan un vector de Burgers $[\bar{1}\bar{1}0]a/2$ y $[110]a/2$ respectivamente. Si se supone que el movimiento de dislocaciones se produce en los planos (0 $\bar{1}$ 1) y (011), la tensión de cizalla será distinta de cero sólo para aquellas dislocaciones con vectores de Burgers $[011]a/2$ y $[0\bar{1}\bar{1}]a/2$ respectivamente y por tanto solo podrá haber un movimiento de dislocaciones helicoidales sobre estos planos, lo que explica la pequeña depresión observada en los brazos orientados en las direcciones $\langle 110 \rangle$ de la roseta (Fig.VI.10).

Mediante ataque químico selectivo, que como hemos visto en el apartado 3.4 revela los puntos de emergencia de las dislocaciones, hemos podido constatar el modelo de distribución de dislocaciones que se produce en caras {001} cuando se indenta con una carga comprendida entre 10 y 170 gr. La roseta obtenida (Fig.VI.11) presenta ocho brazos en el plano (001), cuatro orientados en direcciones $\langle 110 \rangle$ correspondientes a las dislocaciones en arista y cuatro orientados en direcciones $\langle 100 \rangle$ originados por las dislocaciones helicoidales, resultando idéntica a la estructura de roseta investigada por otros autores [192, 196].

6.2.1. Contraste CL de la indentación

El contraste de catodoluminiscencia observado en el --- M.E.B. para las indentaciones llevadas a cabo en caras {001} de los cristales de MgO, depende fundamentalmente de los pa

rametros de observación, en particular energía e intensidad del haz y de la carga suministrada en el proceso de deformación por indentación. No obstante, se puede decir que para las condiciones de observación estudiadas (10 KeV - 30 KeV y $\sim 10^{-9}$ A - 10^{-6} A) y un rango de cargas comprendido entre los 10 gr. y 170 gr., - las indentaciones y sus zonas adyacentes aparecen en la imagen de catodoluminiscencia del M.E.B. como zonas de mayor emisión - que el fondo, resultando su I_{CL} tan sólo comparable a las emitidas en zonas tales como raspaduras y arañazos. (Fig. VI.12 a).

Se ha estudiado la variación de la distribución de la emisión CL asociada a la indentación en función de la carga aplicada, manteniendo fijos los parámetros energía e intensidad del haz a 26 KeV y $3 \cdot 10^{-9}$ A respectivamente. Se encuentra que las indentaciones efectuadas con cargas comprendidas entre ~ 50 gr. y - 170 gr. presentan cualitativamente el mismo contraste aunque su emisión CL total disminuya al disminuir la carga.

Estas indentaciones dan lugar a una roseta catodoluminiscente con cuatro brazos brillantes y la parte central correspondiente a la huella oscura (aunque emite mas que el fondo, Fig. VI.12 d) para corrientes del haz $i_h \sim 10^{-9}$ A (Fig. VI.13 c), y claramente visible para corrientes del haz $i_h \sim 10^{-6}$ A (Fig. VI.12 b). Los brazos luminiscentes se extienden según las direcciones $\langle 110 \rangle$ en que se han movido las dislocaciones en arista y tienen unas longitudes aproximadamente iguales a las de las grietas que se producen en dichas direcciones. Las zonas colindantes de estas grietas se observan algo más brillantes que el resto del brazo. Del mismo modo se aprecian las líneas de deslizamiento que enmarcan a la huella, como zonas de emisión preferente de luz, - cuya intensidad es algo mayor que la de los brazos (Fig. VI.13 d).

Las indentaciones que se han producido con cargas pequeñas - (10 gr. y 20 gr.) aparecen en la imagen de catodoluminiscencia - como manchas brillantes algo mayores que la dimensión de la huella. Mientras que para aquellas indentaciones que se han obteni

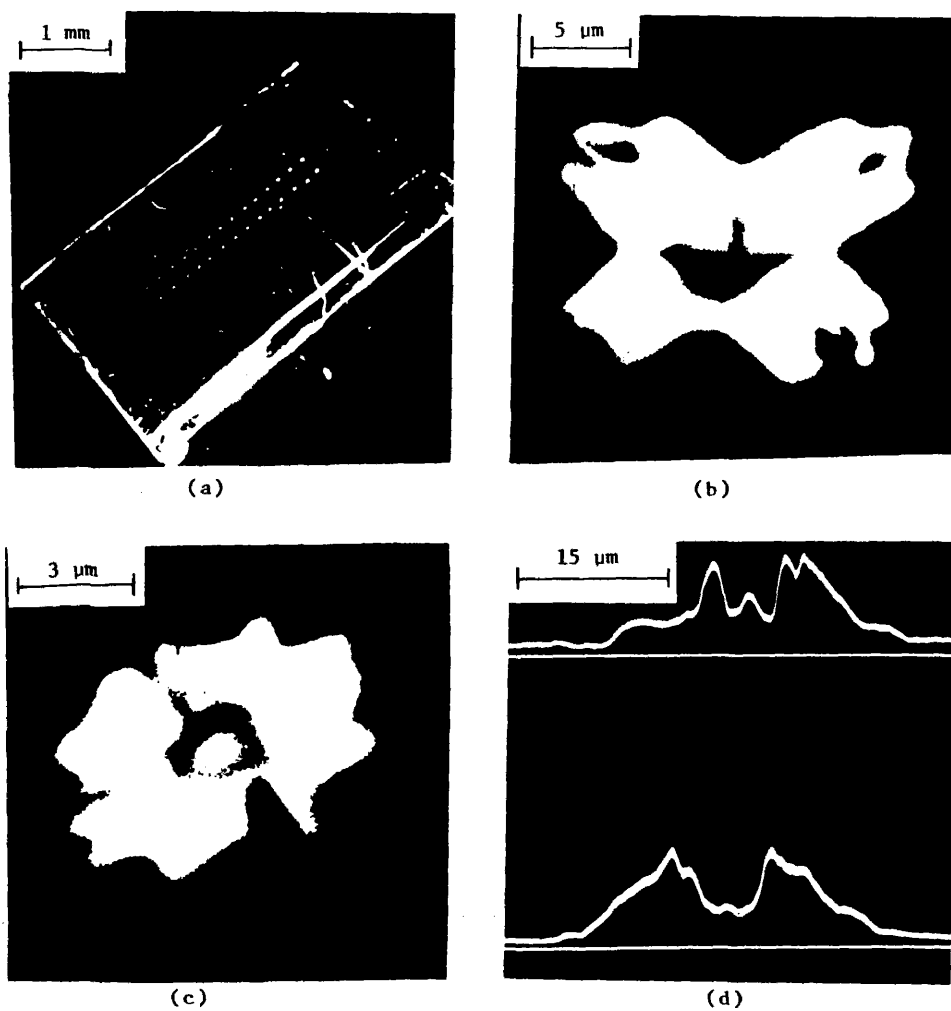
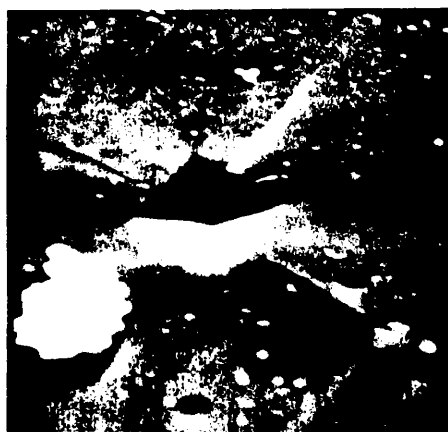


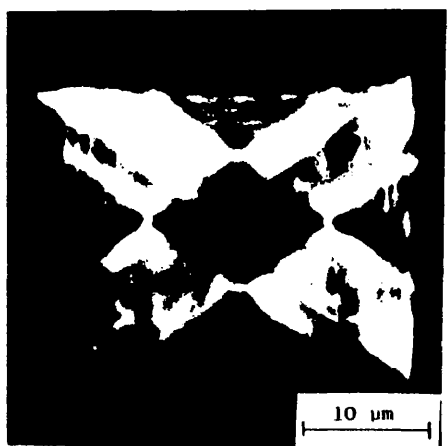
Fig. VI.12 a) Imagen CL de un cristal de MgO indentado con distintas cargas b) Roseta CL en la que la zona central emite mas que el fondo c) Roseta CL de una indentación obtenida con una carga de 40 gr d) Distribución de la I_{CL} de dos indentaciones obtenidas con cargas de 170 gr y 150 gr respectivamente.



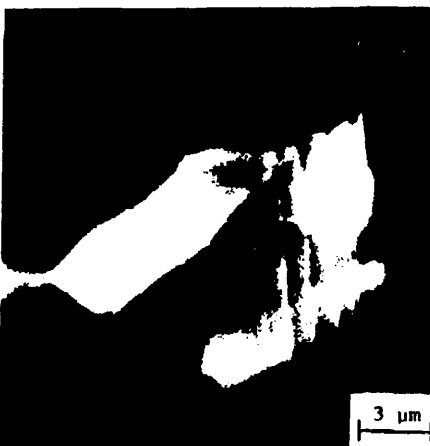
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. VI.13 a) Imagen de una indentación (130 gr) obtenida en el S.E.M. operando en el modo emisivo b) Detalle correspondiente a una grieta $\langle 110 \rangle$ c) y d) Imágenes de CL⁻ correspondientes a las microfotografías a) y b) respectivamente.

do con una carga un poco mayor (de 30 gr. a \sim 50 gr.) la imagen de catodoluminiscencia se puede considerar como una transición entre la mancha brillante y la roseta que acabamos de describir (Fig. VI.12c), puesto que en dicha imagen se presenta en la zona central de la huella una mancha brillante que la ocupa casi por completo a 30 gr. y va disminuyendo en extensión e intensidad a medida que se observan indentaciones con mayor carga, resultando que a \sim 50 gr. la imagen catodoluminiscente coincide prácticamente con la descripción que hemos dado para la roseta luminiscente asociada a indentaciones obtenidas con cargas superiores.

Se ha efectuado algunos ensayos de indentación en monocristales que previamente habían sido deformados uniaxialmente por compresión, encontrándose un endurecimiento en aquellas zonas en que el grado de deformación era mayor (mayor densidad de líneas de deslizamiento) siendo la huella prácticamente inobservable en el modo emisivo, mientras que en el modo CL no se observa ninguna emisión luminosa relacionada con la indentación. En zonas con menor grado de deformación (menor densidad de líneas de deslizamiento) es posible detectar la roseta catodoluminiscente de la indentación, si bien en este caso aparece claramente con unos brazos mas cortos, restringidos por las bandas de deslizamiento, aunque el contraste es cuantitativamente el mismo que el descrito para las indentaciones efectuadas en cristales no deformados.

La observación de una zona del cristal indentada a través de un microscopio óptico acoplado a la columna del M.E.B., nos ha permitido obtener información sobre las distintas regiones del espectro visible que están relacionadas con los procesos catodoluminiscentes de dicha zona. Como se puede ver en la Fig. VI.14, la roseta luminiscente aparece blanca, rodeada de un tenue halo verde, y la huella de la indentación aparece casi igualmente brillante debido a que la intensidad



Fig. VI. 14 Imagen CL en colores, de una muestra monocristalina de MgO indentada, obtenida con un microscopio óptico acoplado al M.E.B. ($E_0=25$ KeV, $i_a=2 \cdot 10^{-6}$ A).

del haz de electrones que se empleó para excitar la zona fue de $\sim 10^{-6}$ A. Rodeando a las indentaciones se observa un área ovalada cuya emisión es fundamentalmente azul. Asimismo, - aquellas zonas que han estado expuestas a mayor dosis de radiación por parte de los electrones del haz, se observan con una tonalidad rojiza.

6.2.2. Variación del contraste CL de la indentación con la profundidad.

Se han realizado observaciones sobre las variaciones del contraste de la imagen catodoluminiscente asociada a la rosa de indentación, producidas cuando se modifica la energía de excitación del haz manteniendo una corriente constante - (de $2 \cdot 10^{-10}$ A) y/o cuando se observan cristales indentados so metidos a distintas fases de pulido químico. Las variaciones de la I_{CL} observada en función de estos parámetros (E_0 , pulidos) ponen de manifiesto la presencia de una distribución de centros luminiscentes con la profundidad generada en el - proceso de deformación por indentación.

Efectivamente, para un intervalo de energías del haz comprendido entre 14 KeV y 28 KeV se aprecia un aumento de la - I_{CL} ; asimismo se observa que la I_{CL} es mayor en indentaciones atacadas que en las no atacadas químicamente, lo que supone un aumento de centros luminiscentes en un espesor comprendido entre $\sim 1 \mu m$ y $\sim 4 \mu m$ (ver capítulo 4) medido desde - la superficie indentada sobre la que inciden los electrones.

En la Fig. VI.15 mostramos las imágenes de catodoluminiscencia y su correspondiente del modo emisor de una indentación efectuada con una carga de ~ 100 gr., sometida a distintos grados de pulido químico que revelan la distribución de centros luminiscentes en planos situados a distinta profundidad de la superficie indentada. La distribución de centros

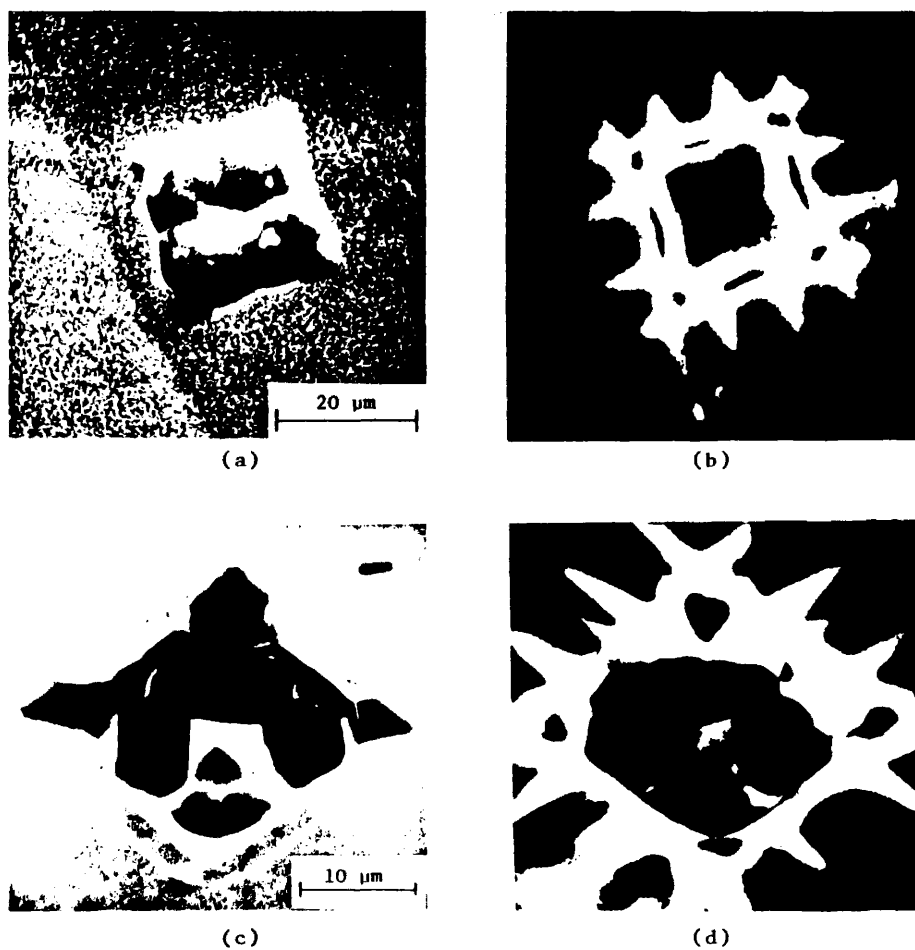


Fig. VI.15 Dos etapas de pulido químico correspondientes a sendas indentaciones de 100 gr a) y c) Imágenes del modo emisor b) y d) Imágenes del CL de a) y c) respectivamente.

luminiscentes así observada, coincide fundamentalmente con la descrita por Velednitskaya y col. [197].

6.2.3. *Contraste de las indentaciones observadas con M.O. con luz polarizada.*

Se ha utilizado la microscopía óptica con luz polarizada con objeto de obtener información acerca de los campos de tensiones y deformaciones generadas en el proceso de deformación plástica producida al indentar (con una punta Vickers) las superficies (001) de los monocristales de MgO, y relacionarlas con la emisión catodoluminiscente provocada por la indentación.

Mediante esta técnica y con los polarizadores cruzados, - hemos observado que el contraste de las indentaciones depende fundamentalmente de las orientaciones del cristal con respecto al plano de polarización de la luz incidente, así como de la intensidad y dirección de los campos de tensiones.

Cuando el plano de polarización de la luz que ilumina la muestra es perpendicular a una dirección [100] ó [010], como es el caso que se muestra en la Fig. VI.16a, la imagen de la indentación aparece como una roseta de cuatro brazos brillantes respecto al fondo, orientados según direcciones $\langle 110 \rangle$, observándose las fisuras generadas en estas direcciones como líneas oscuras. La parte central de la roseta, correspondiente a la huella de indentación, se observa oscura como el fondo. Cabe señalar también por su mayor contraste, la parte del brazo más próxima a la huella, que se extiende en una zona de aproximadamente la mitad de la longitud de las fisuras. La longitud de los brazos es básicamente la misma que la de los brazos de las rosetas obtenidas mediante ataque químico selectivo. Para indentaciones obtenidas con cargas menores a 50 gr., el contraste de los brazos es casi nulo, resultando por

200

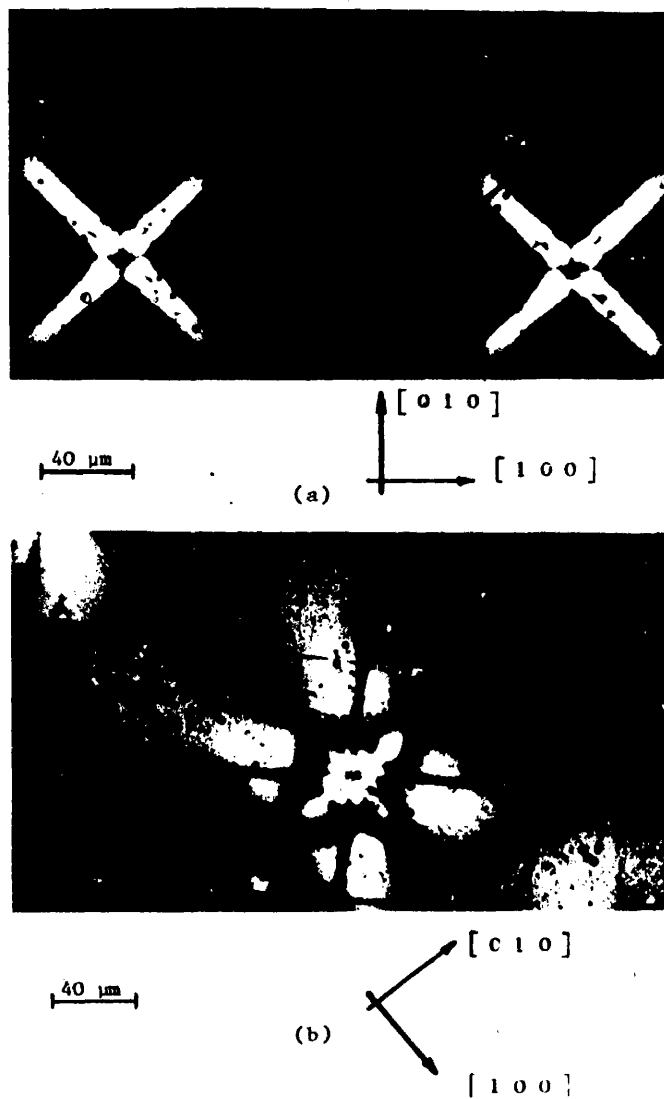


Fig. VI.16 Imágenes de indentaciones en MgO , observadas con M.O. con luz polarizada a) Plano de polarización paralelo a la dirección $[100]$ y b) paralelo a la dirección $[110]$.

tanto estas indentaciones prácticamente invisibles.

Cuando se gira la muestra 45° respecto de la posición que acabamos de describir, se observa una nueva imagen de indentación en la que se manifiesta la inhomogeneidad de los campos de tensiones residuales, como una roseta con cuatro brazos en forma de pétalos orientados en las direcciones $\langle 100 \rangle$ (sobre el plano (001)) y otros cuatro más estrechos orientados en direcciones $\langle 110 \rangle$, en total, ocho (Fig. VI.16b). La zona central de la roseta, incluida la huella de indentación, aparece brillante, no obstante, se pueden distinguir pequeños cambios de contraste que ponen de manifiesto variaciones locales de los campos de tensiones (Fig. VI.16b).

En general, la imagen de las indentaciones así obtenidas se puede interpretar de acuerdo con la distribución de los campos de tensiones asociados a los sistemas de deslizamiento que se activan en el proceso de indentación. Así por ejemplo, el contraste observado en la parte central de los pétalos orientados según $[100]$ y $[010]$ lo interpretamos como debido a los fuertes campos de tensiones que se producen en las intersecciones de los sistemas de deslizamiento $(01\bar{1})[011]$, $(011)[0\bar{1}\bar{1}]$ según $[100]$ y $(10\bar{1})[101]$, $(101)[10\bar{1}]$ según $[010]$. Las zonas en que el contraste cambia bruscamente, son zonas en que el gradiente de los campos de tensiones residuales es mayor.

6.2.4. Interpretación y discusión de los resultados.

Como hemos visto en apartados anteriores, la deformación por compresión (uniaxial) induce en los cristales de MgO una emisión de catodoluminiscencia característica de color azul, que hemos atribuido a mecanismos formados por complejos de defectos puntuales y especialmente por aglomerados de vacantes del ión oxígeno.

Puesto que la deformación local al indentar los cristales de MgO es masiva y los deslizamientos tienen lugar en multitud de planos (apartado 6.2) que provocan entre las distintas regiones de la roseta grandes diferencias en el grado de deformación, es de esperar que sean mecanismos similares a los atribuidos en los cristales deformados por compresión, los responsables de la catodoluminiscencia inducida en las indentaciones. Sobre este tema algunos autores han investigado con anterioridad a este estudio los efectos que los mecanismos de la deformación por indentación en monocristales de MgO producen en la emisión catodoluminiscente [197, 198, 199, 200]. Sin embargo, las conclusiones a las que llegan a la hora de asignar cual o cuales son los mecanismos luminiscentes responsables de la catodoluminiscencia asociada a las indentaciones, son motivo de fuertes controversias.

Rozhanskii y Velednitskaya [198], y Velednitskaya y col. [197] suponen que los intersticiales producidos por la deformación son impulsados hacia el exterior de la huella de indentación a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$ y según las direcciones de deslizamiento, hasta que la resistencia de la red los detiene, de manera que la catodoluminiscencia azul observada en los brazos $\langle 110 \rangle$ se debe a un mecanismo luminiscente de intersticiales. Además encuentran que al recocer los cristales indentados durante varios minutos a $\sim 800^\circ\text{C}$, la estructura de las dislocaciones no cambia apreciablemente, pero sí la distribución de la intensidad de la luminiscencia catódica, que se localiza en la región correspondiente a la huella de indentación, y que antes del recocido no emitía, lo que justifican como provocado por una difusión de los intersticiales hacia dicha zona favorecida por la mayor intensidad del campo de tensiones en las proximidades de la huella, descartando totalmente una posible participación de las dislocaciones en el proceso luminiscente.

No obstante, Pennycook y Brown [199], y Pennycook y col. [200] consideran que la catodoluminiscencia asociada a las indentaciones y en particular a los brazos $\langle 110 \rangle$, está relacionada con las dislocaciones en arista y no con los intersticiales, ya que después de recocer sus muestras indentadas a $\sim 800^\circ\text{C}$, encuentran variaciones en la distribución de dislocaciones, acompañadas de un aumento de la catodoluminiscencia en la huella.

Suponen que en las proximidades de las dislocaciones, el campo de tensión-deformación asociado a ellas puede producir variaciones de la estructura electrónica de bandas de hasta 4 eV para las zonas más cercanas al núcleo de la dislocación.

Esta última hipótesis contrasta con los resultados y conclusiones a que hemos llegado sobre la catodoluminiscencia ligada a las dislocaciones (ver apartado 5.3.1) así como con las recientes observaciones de Chaudri y col. [201], en que las dislocaciones helicoidales producidas alrededor de una zona indentada con una punta esférica, dan lugar a una emisión de catodoluminiscencia más intensa que la debida a las dislocaciones en arista, contrariamente a lo que ocurre al indentar con una punta de forma de pirámide tipo Vickers, lo que podría justificarse mediante mecanismos luminiscentes en que estén implicadas las atmósferas de Cottrell. Nos inclinamos a suponer que la catodoluminiscencia ligada a la indentación, se deba más bien a mecanismos relacionados con defectos puntuales, que a las dislocaciones propiamente dichas.

La información acerca de las distintas regiones del espectro visible que están implicadas en los procesos radiativos de la indentación (apartado 6.2.1) junto con las observaciones sobre el diferente comportamiento de la I_{CL} al variar la intensidad de la corriente y la energía del haz en distintas zonas de la indentación, nos inducen a creer que los mecanismos luminiscentes que actúan en la huella, los brazos y alrededor

de la indentación, no son los mismos; aunque como hemos dicho, todos ellos estarían formados por complejos de defectos puntuales.

Según hemos descrito anteriormente (apartado 6.2.1), en la parte de la indentación correspondiente a la huella tiene lugar una emisión catodoluminiscente mayor que el fondo pero menos intensa que en los brazos (Fig. VI.12 b,c,d), este hecho difiere de las observaciones realizadas anteriormente en [198, 199, 200] que encuentran dicha zona como no radiativa. Velednitskaya y col. [197] asignan a esta región una posible emisión roja análoga a la de fondo y afirman haber observado mediante M.E.T. que la zona del cristal que ha estado en contacto con la pirámide del indedor, tiene, sorprendentemente, una estructura cristalina casi perfecta y prácticamente sin defectos, lo cual no parece encajar con una emisión luminiscente producida por defectos.

Las observaciones que hemos realizado empleando la microscopía óptica con luz polarizada (apartado 6.2.3), muestran en la parte central de la indentación correspondiente a la huella, variaciones del contraste que indican la presencia de inhomogeneidades del campo de tensiones en dicha zona, que no concuerda con la afirmación hecha por Velednitskaya y col. [197] de una zona en que el cristal es prácticamente perfecto.

Recientemente, L. Delgado y J. Piqueras [202] han investigado la zona correspondiente a la huella mediante M.E.T., encontrando que en dicha zona hay gran cantidad de dislocaciones y otros defectos pequeños, que podrían muy bien formar parte de los mecanismos luminiscentes responsables de la catodoluminiscencia que hemos detectado en la huella, ya que los cristales empleados para estas experiencias se sacaron del mismo bloque del que se han obtenido los monocristales para el presente estudio.

La emisión de catodoluminiscencia verde azulada que se observa a través del microscopio óptico en los brazos y líneas de deslizamiento que enmarcan a la huella de indentación y que en la Fig. VI.14 aparecen de color blanco (por un exceso de exposición), puede probablemente tener el mismo origen que la luminiscencia asociada a las bandas de deslizamiento de los cristales deformados en compresión, puesto que los espectros dados por Pennycook y Brown [199] para las indentaciones y el dado por Datta y col. [175] para las bandas de deslizamiento de los cristales deformados en compresión, son muy similares.

Por otra parte, la catodoluminiscencia azul que rodea a las indentaciones mas allá de los brazos, puede producirse por un efecto del campo de deformaciones que se genera en dicha zona (independientemente de las dislocaciones) y que actuaría atrapando determinado tipo de defectos puntuales. Es probable, por tanto, que exista una relación entre esta emisión y la termoluminiscencia azul detectada por Newton y Sibley en cristales de MgO irradiados con rayos- γ y que sugieren es producida también por efectos de la deformación.

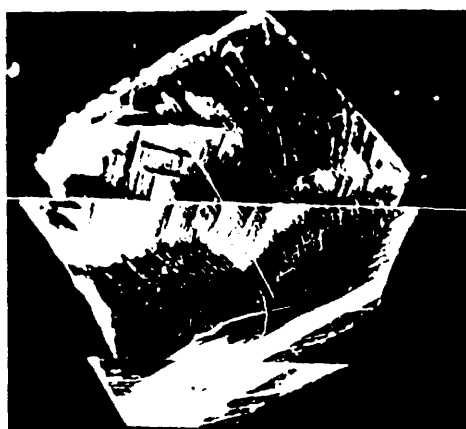
6.3. Irradiación de cristales de MgO con electrones de alta energía.

La irradiación de los monocristales de MgO con electrones de alta energía (ver apartado 3.3) puede dar lugar a la formación de numerosos defectos puntuales tales como vacantes e intersticiales, amén de otros defectos electrónicos relacionados con cambios de valencia [203]. Si la producción de estos defectos puntuales es del mismo tipo que la generada en los procesos de deformación plástica, cabrá esperar que haya un aumento apreciable de la catodoluminiscencia en la zona dañada por la irradiación respecto a la no irradiada. Sin embargo, los resultados experimentales no han confirmado es-

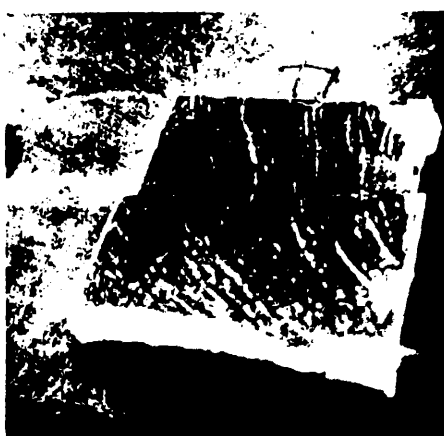
tas expectativas, bien porque los defectos producidos son distintos a los que se encuentran en los cristales deformados y dan lugar a una luminiscencia fuera del espectro visible - [204], no afectando a la catodoluminiscencia propia del cristal sin irradiar, lo que resulta difícil de mantener desde un punto de vista de la cinética de la recombinación, o bien porque las dosis empleadas hayan sido insuficientes en el sentido de que aunque la generación de defectos sea similar a la producida en los procesos de deformación, la densidad de los mismos sea demasiado pequeña para provocar variaciones apreciables (para el M.E.B.) en la catodoluminiscencia de la zona.

Una característica de estos cristales irradiados consiste en la aparición de fuertes efectos de carga eléctrica al ser observados con el M.E.B., a pesar de estar recubiertos de una película conductora. Los campos electrostáticos formados por la rápida acumulación de carga eléctrica en la superficie de estos cristales, obligan al haz de electrones a barrer distintas áreas en un tiempo inferior al del barrido de cuadro, con lo que la imagen que aparece en la pantalla de T.R.C. varía de tamaño (ver Fig. VI.17 a,b).

A pesar de los resultados obtenidos, de la irradiación con electrones de alta energía se ha observado que con los electrones del haz del M.E.B. (15 KeV - 30 KeV) se induce un daño que provoca variaciones apreciables en la I_{CL} (Fig. VI.17c y d), y que depende de la dosis [205] y posiblemente de la concentración de defectos. En condiciones normales de observación (apartado 3.8.1), las dosis suelen ser demasiado pequeñas para que las variaciones de la I_{CL} sean apreciables; sin embargo, una prolongada observación (aumento de la dosis de irradiación) del cristal, puede dar lugar a la aparición de una catodoluminiscencia espúrea, tal y como se puede ver en la Fig. VI.17 c y en el Fig. VI.14, en donde la tenue emisión roja que rodea a la huella aparece visible por efecto de la



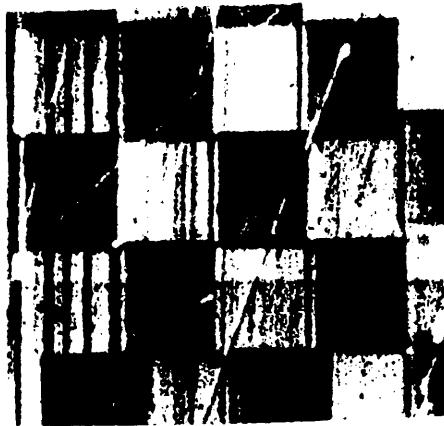
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. VI.17 a) y b) Cristales irradiados con electrones de alta energía que presentan efectos de carga eléctrica c) y d) Contrastes brillantes y oscuros respectivamente para distintas dosis de irradiación con el haz del M.E.B.

irradiación.

Puesto que los pocos autores que han estudiado la catodoluminiscencia de los cristales de MgO no han considerado la influencia del daño del haz al interpretar sus observaciones de emisión luminosa, es muy posible que este hecho haya contribuido a fomentar la controversia existente, en particular sobre la emisión asociada a las indentaciones. Del mismo modo, los espectros obtenidos de cristales deformados y sin deformar, podrían estar falseados si dichos cristales hubieran recibido una dosis de irradiación suficientemente alta.

Por todo ello, se está realizando en este momento en nuestro Laboratorio un estudio más profundo sobre los efectos de la radiación en la emisión de catodoluminiscencia.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

- 1) Se han obtenido las funciones $t(z)$ relativas a la disipación de la energía con la profundidad, para distintas energías de un electrón del haz primario, que incide perpendicularmente sobre las superficies de cristales de GaP y MgO. Se ha calculado y se ha obtenido el perfil de la distribución $D(z,r)$ en ambos materiales, bajo el supuesto de un comportamiento gaussiano de la distribución. Mediante este estudio se ha podido saber en primera aproximación el poder de resolución en las microfotografías obtenidas en el M.E.B.
- 2) La intensidad de la catodoluminiscencia en GaP y MgO depende de las condiciones de observación. De su estudio ha podido determinarse que en general unas condiciones optimas para la observación de los defectos en GaP se consiguen excitando las muestras con haces de electrones de $\sim 26\text{KeV}$ y $\sim 10^{-7}\text{A}$ mientras que para los cristales de MgO la energía del haz es de $\sim 20\text{KeV}$ y la corriente de $\sim 10^{-9}\text{A}$.
- 3) Mediante la microcatodoluminiscencia y otras técnicas auxiliares, se han identificado y estudiado las fronteras de GaP y subfronteras de MgO. En ambos casos la imagen de catodoluminiscencia suele describirse por una línea oscura a cuyos lados se observan sendas franjas brillantes de anchura variable.

Las franjas de emisión luminosa preferente asociadas a las fronteras de GaP y subfronteras de MgO, se deben --

fundamentalmente a recombinaciones radiativas íntimamente relacionadas con el gradiente de defectos puntuales que existe alrededor de los mismos.

- 4) Se ha observado que existe un gran número de dislocaciones en MgO y GaP que presentan una emisión catodoluminiscente preferente

La emisión ligada a estos defectos, está influenciada por los campos eléctricos intrínsecos y sobre todo por -- las atmósferas de Cottrell, por lo que el grado de decoración juega un papel decisivo.

Con la técnica de microcatodoluminiscencia se pueden detectar tan sólo aquellas dislocaciones especialmente decoradas.

- 5) Se ha estudiado la decoración de estos defectos con -- diversas técnicas, microscopía electrónica de transmisión (M.E.T.), microanálisis de rayos X y microscopía óptica -- con luz polarizada.

La posible decoración por aglomerados de defectos puntuales (incluidas impurezas) o por un aumento en la concentración de los mismos no es observable por M.E.T. ni -- mediante microanálisis de rayos X, lo que implica un tamaño y una concentración inferiores a los poderes de resolución de estas técnicas. Sin embargo, con ayuda de la M.O. con luz polarizada, se ha podido distinguir en muestras -- de GaP entre dislocaciones decoradas con componentes de -- la tensión en todas las direcciones cristalográficas y -- las no decoradas.

La comparación de las técnicas de M.E.T. y de micro-

análisis de rayos X con la microcatodoluminiscencia, ha -
puesto en evidencia en algunos casos, la mayor sensibilidad de esta última para detectar efectos de decoración en dislocaciones de cristales de GaP y MgO.

- 6) La técnica de microcatodoluminiscencia se ha mostrado sumamente eficaz para detectar las bandas de deslizamiento producidas por deformación en compresión tanto en polí cristales de GaP como en monocristales de MgO, siendo la primera vez que se detectan con esta técnica en un cristal iónico.
- 7) Se ha encontrado por primera vez en cristales de GaP y MgO, que las bandas de deslizamiento son zonas en donde las recombinaciones radiativas se ven favorecidas, observándose que en las muestras de GaP la catodoluminiscencia asociada a dichas zonas es fundamentalmente verde, y de color azul en MgO.
- 8) Se ha interpretado la catodoluminiscencia producida - en las bandas de deslizamiento en GaP, a través de mecanismos en los que intervienen complejos de impureza y defectos puntuales, tales como vacantes de fósforo. Mientras que en los cristales de MgO los mecanismos que propician la recombinación radiativa en las bandas de deslizamiento están formados fundamentalmente por complejos de defectos puntuales especialmente de vacantes de oxígeno.
- 9) Las indentaciones en MgO dan lugar a una imagen de catodoluminiscencia compleja en forma de roseta, habiéndose encontrado algunas características que no se habían descrito anteriormente. En particular se ha detectado que la huella de la indentación obtenida con cargas comprendidas entre 10gr. y 170gr. dan lugar a una emisión de catodoluminiscencia mayor que la de fondo. Se ha interpretado la

variación del perfil de la emisión catodoluminiscente en la indentación en función de la carga, como debida a la distinta estructura de defectos creados durante la deformación.

- 10) Se ha encontrado mediante M.O. con luz polarizada -- (polarizadores cruzados), que el contraste de las indentaciones depende de la orientación del cristal respecto al plano de polarización de la luz incidente, así como -- de la intensidad y dirección de los campos de tensiones.

Se observan nítidamente los brazos $\langle 110 \rangle$ cuando el -- plano de polarización de la luz que ilumina la muestra -- es perpendicular a las direcciones $[100]$ o $[010]$, encontrándose además que la longitud de los brazos es similar a la de los brazos $\langle 110 \rangle$ de las rosetas obtenidas mediante ataque químico selectivo.

- 11) Se ha observado que cualitativamente, el espectro de emisión de la roseta depende de la posición en que se obtenga, lo que interpretamos como debido a que los mecanismos que dominan la emisión catodoluminiscente de la -- indentación, son distintos para cada zona de la roseta, -- aunque todos ellos están formados fundamentalmente por -- complejos de defectos puntuales.

La intensidad y extensión de la roseta de catodoluminiscencia en cristales deformados de MgO , disminuye con el grado de deformación de la zona indentada.

- 12) Se ha estudiado la posible emisión de catodoluminiscencia inducida en monocristales de MgO por efectos del daño producido al irradiar las muestras con haces de --- electrones de alta energía, 1,8 MeV y con haces del pro-

pio M.E.B. con energías de 15 KeV a 30 KeV, encontrándose se que con estos últimos se pueden provocar cambios sustanciales en la emisión de catodoluminiscencia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W.C. Nixon, Phil. Trans. Roy. Soc. Lon. B. 261 (1971) 45.
- [2] W.C. Nixon, Contemp. Phys. 10 (1969) 71.
- [3] A.N. Broes, S.E.M./1974 II TRI Chicago, 1974 pág. 9
- [4] D. Curie, Luminescence cristalline, Dunod, París 1960, pág. 1
- [5] A. Levialdi, Luminiscencia, Espasa Calpe, S.A. Madrid 1946, pág. 163-184.
- [6] N.D. Soshchin, Izvestiya Akademicheskikh Nauk SSSR. Seriya Fizicheskaya 40 (1976) 2364.
- [7] M.A. Gilleo, P.T. Bailey y D.E. Hill, Phys. Rev. 174 (1968) 898.
- [8] D.R. Wight, J. Phys.D: Appl. Phys. 10 (1977) 431.
- [9] Z.A. Rachko y J.A. Valbis, Phys. Stat. Sol. (b) 93 -- (1979) 161.
- [10] J.L. Janson y Z.A. Rachko, Phys. Stat. Sol. (a) 53 -- (1979) 121.
- [11] D.L. Dexter y R.S. Knox, Excitons, Interscience Publishers. John Wiley & Sons, New York 1965, pág. 106.

- [12] R.S. Knox, Solid State Phys., Supplement 5, Academic -- Press New York, 1963.
- [13] R.J. Elliott, Phys. Rev. 108 (1957) 1384.
- [14] E.C. Lightowers, J.C. North, y O.G. Lorimor, J. Appl. Phys. 45 (1974) 2191.
- [15] D.B. Holt et al., Quantitative Scanning Electron Microscopy, Academic Press, London 1974, pág. 324.
- [16] M. Gershenzon, F.A. Trumbore, R.M. Mikulyak, y M. Kowalchik, J. Appl. Phys. 36 (1965) 1528.
- [17] M. Gershenzon, F.A. Trumbore, R.M. Mikulyak y M. Kowalchik, J. Appl. Phys. 37 (1966) 483.
- [18] P.J. Dean, C.H. Henry y C.J. Frosh, Phys. Rev. 168 -- (1968) 812.
- [19] P. Kiréev, La Physique des semiconducteurs, Mir (1975) pág. 513.
- [20] P.R. Thornton, Scanning Electron Microscopy, Chapman - and Hall Ltd., 1968, pág. 33.
- [21] R.F. Pease y W.C. Nixon, J. Sci. Instr. 42 (1965) 81.
- [22] H.A. Bethe, Ann. Physik. 5 (1930) 325.
- [23] T.E. Everhart, y P.H. Hoff, J. Appl. Phys. 42 (1971) - 5837.
- [24] J.I. Goldstein y otros, Plenum Press, New York, 1975, - pág. 52

- [25] R. Glocker, Z. Naturforsch A3 (1948) 147.
- [26] A.E. Gruen, Z. Naturforsch A12 (1957) 89.
- [27] C. Feldman, Phys. Rev. 117 (1960) 455.
- [28] C.A. Klein, Appl. Opt. 5 (1966) 1922.
- [29] D.B. Wittry y D.F. Kyser, J. Appl. Phys. 38 (1967) 375.
- [30] R.A. Smith, Semiconductors, Cambridge at the University Press, 1964, pág. 241.
- [31] D.B. Holt y B.D. Chase, Phys. Stat. Sol. (a) 20 (1973) 135.
- [32] G.A.C. Jones, B.R. Nag y A. Gopinath, Proc. VIth Ann. SEM Symposium II TRI, Chicago, pág. 309-316.
- [33] W. Van Roosbroek, J. Appl. Phys. 26 (1954) 380.
- [34] C. Schiller y M. Boulou, Phillips Tech Rev. 35 (1975) 239.
- [35] T.S. Rao-Sahib y D.B. Wittry, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3745.
- [36] C. Schiller y D. Bois, Rev. Phys. Appliquée 9 (1974) - 361.
- [37] S. Rakshit, S.N. Biswas y A.N. Chakravarti, Phys. Stat. Sol. (a) 7 (1971) 593.
- [38] W. Van Roosbroek y Shockley, Phys. Rev. 94 (1954) 1558.

- [39] R.A. Smith, Semiconductors, Cambridge at the University Press, 1964, pág. 288.
- [40] C.J. Hwang, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3731.
- [41] C.J. Hwang, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4584.
- [42] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications Inc. New York 1975, pág. 413.
- [43] T.N. Morgan, Phys. Rev. Letters 21 (1968) 819.
- [44] P.J. Dean, Phys. Rev. 168 (1968) 889.
- [45] W.G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. I. Interscience Publishers. New York. 1963, pág. 110.
- [46] H. Alexander y P. Haasen, Solid. State Physics, vol. 22, Academic Press, New York 1968.
- [47] J.P. Hirth y J. Lothe, Theory of Dislocations, Mc Graw-Hill 1968.
- [48] D.B. Holt, J. Mater Sci. 1 (1966) 280.
- [49] P. Haasen, Acta Metal. 5 (1957) 598.
- [50] W.G. Wyckoff, Crystal Structures vol. I, Interscience Publishers, New York, 1963, pág. 88.
- [51] Ch. Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido. Reverté, Barcelona 1965, pág. 66.
- [52] M.T. Sprackling, The Plastic Deformation of Simple - Ionic Crystals, Academic Press, London 1976, pág. 9.

- [53] C.T. Lynch Handbook of Materials Science C.R.C. Press
Cleveland Ohio 1974.
- [54] S.T. Pantelides, D.J. Mickish, A.B. Kunz, Phys. Rev. B
10 (1974) 5203.
- [55] C.Y. Fong, W. Saslow, M.L. Cohen, Phys. Rev. 168 (1968)
992.
- [56] P.F. Walch y D.E. Ellis, Phys. Rev. B 8 (1973) 5920.
- [57] E. Sonder, K.F. Kelton, J.C. Pigg, R.A. Weeks, J. Appl.
Phys. 49 (1979) 5971.
- [58] Y. Chen, H.T. Tohver, J. Narayan y M.M. Abraham, Phys.
Rev. B 16 (1977) 5535.
- [59] J.B. Lacy, M.M. Abraham, J.L. Boldú, Y. Chen, J. Nara-
yan y H.T. Tohver, Phys. Rev. B 18 (1978) 4136.
- [60] R.W. Douglas, J. Soc. Glass Technol 42 (1958) pág. 145.
- [61] J.B. Newkirk y J.H. Wernick (ed.) "Direct Observation
of Imperfections in Crystals" Interscience Publishers,
London 1962.
- [62] J.J. Gilman, W.G. Johnston y G.W. Sears. J. Appl. Phys.
29 (1958) 747.
- [63] R.J. Stokes, T.L. Johnston, C.H. Li., Phil. Mag. 3
(1958) 718.
- [64] T. Iizuka, J. Electrochem Soc. 118 (1971) 1190.
- [65] K. Sangwal y J.N. Sutaría, J. Mater Sci. 11 (1976) 2271.

- [66] K. Sangwal, T.C. Patel, M.D. Kotak, J. Mater Sci. 14 (1979) 1509.
- [67] K. Sangwal, T.C. Patel, M.D. Kotak, J. Mater Sci. 14 (1979) 1869.
- [68] B.N. Pramila y N.H. MacMillan, J. Mater Sci. 14 (1979) 494.
- [69] J.M. Titchmarsh, G.R. Booker, W. Harding, D.R. Wight, J. Mater Sci. 12 (1977) 341.
- [70] B.D. Chase, D.B. Holt, J. Mater Sci. 7 (1972) 265.
- [71] D. Laister y G.M. Jenkins, J. Mater Sci. 5 (1970) 862.
- [72] F. Kuhn-Kuhnenfeld, Proceedings of the sixth International Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, Edinburg 1976, Institute of Physics, Bristol pág. 158.
- [73] D.J. Stirland, Proceedings of the sixth International - Symposium on Gallium Arsenide and Related Compounds, -- Institute of Physics, Bristol pág. 150.
- [74] P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley y M.J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals" - Butterworths, London (1971).
- [75] U. Valdré y A. Zichichi, Electron Microscopy in Material Science, Academic Press, New York 1971.
- [76] G. Saada, Microscopie Electronique des lames minces -- cristallines, Hasson & Cie, Paris 1966.

- |77| D.J.H. Cockayne, Phil. Mag. 24 (1971) 139.
- |78| N.H. Hartshorne y A. Stuart, Crystals and the Polarizing Δ -Microscope, Edward Arnold Ltd., Londres 1970.
- |79| H. Piller, Métodos modernos de investigación óptica en microscopía de polarización, Jover, S.A., Barcelona -- 1966.
- |80| H.H. Pattee y otros, X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, Academic Press, New York 1963.
- |81| K.F. J. Heinrich, Quantitative Electron Probe Microanalysis, National Bureau of Standards Special Publication 298, Washington 1968.
- |82| J.A. Chaudler, X-Ray Microanalysis in the Electron Microscope, North Holland, Oxford 1977.
- |83| S. Nakagawa y Y. Makita, Proceedings of the sixth European Congress on Electron Microscopy, Vol. I. Tal International Publishing Company 1976, pág. 328.
- |84| A.N. Broers, S.E.M./1979, IIT Research Institute Chicago, pág. 1.
- |85| R. Shimizu, T. Shinike, T. Tanaka, C. Oshima, S. Kawai, H. Hiraoka y H. Hagiwara, S.E.M./1979, IIT Research Institute Chicago, pág. 11.
- |86| C.K. Crawford, S.E.M./1979, IIT Research Institute Chicago, pág. 19.
- |87| L.J. Balk y E. Kubalek, Beitr Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 6 (1973) 559.

- |88| S.M. Davidson y A. Rasul, J. Phys. E. 10 (1977) 43.
- |89| E.M. Hörl y F. Buschbeck, Proceedings of the sixth European Congress on Electron Microscopy, Vol. I. Tal International Publishing Company 1976, pág. 331.
- |90| H.E. Bishop, Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 703.
- |91| L. Reimer, Optik 27 (1968) 86.
- |92| A. Cohn y G. Caledonia, J. Appl. Phys. 41 (1970) 3767.
- |93| R. Shimizu, T. Ikuta, T.E. Everhart y W.J. DeVore, J. Appl. Phys. 46 (1975) 1581.
- |94| G.E. Possin, J. Appl. Phys. 48 (1977) 5245.
- |95| G.E. Possin y C.G. Kirkpatrick, J. Appl. Phys. 50 (1979) 3478.
- |96| W.W. Anderson, Appl. Opt. 5 (1966) 167.
- |97| L.J. Balk, E. Kubalek y E. Menzel, S.E.M./1977, IIT.
- |98| B. Goldstein, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3853.
- |99| M.D. Muir y D.B. Holt, S.E.M./1974, IIT, Research Institute, Chicago, pág. 106.
- |100| H. Menniger, H. Raidt y G. Voigt, Acta Phys. Acad. Scient. Hungaricae 44 (1978) 43.

- |101| H. Menninger, G. Voigt, H. Raidt, H. Fabig y J. Maeger, Phys. Stat. Sol. (a) 48 (1978) 407.
- |102| H. Raidt, G. Kästner, H. Menninger y G. Voigt, Phys. - Stat. Sol. (a) 43 (1977) 167.
- |103| D. Bensaheb, M. Dupuy y J.C. Pfister, Phys. Stat. Sol. (a) 55 (1979) 211.
- |104| D. Bensaheb y M. Dupuy, Phys. Stat. Sol. (a) 55 (1979) 203.
- |105| O. Brümer y J. Schreiber, Ann. Phys. 28 (1972) 105
- |106| O. Brümer y J. Schreiber, Kristall und Technik 9 (1974) 817.
- |107| M.L. Gimpl, Materials Science Research vol. III, Plenum Press, New York (1966), pág. 259.
- |108| R. McPherson y H.N. Sinha, Phil. Mag. 11 (1965) 451.
- |109| B.J. Wuensch y T. Vasilos, J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) 433.
- |110| W.D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc. 57 (1974) 74.
- |111| P.J. Jorgensen y J.H. Westbrook, J. Amer. Ceram. Soc. 47 (1964) 332.
- |112| R.W. Davidge, J. Mater. Sci. 2 (1967) 339.
- |113| M. Srinivasan y T.G. Stoebe, J. Appl. Phys. 41 (1970) 3726.

- | 114 | K.T. Aust, R.E. Hanneman, P. Niessen y J.H. Westbrook, Acta Met. 16 (1968) 291.
- | 115 | L.H. Sjodahl y J.H. Westbrook, J. Amer. Ceram. Soc. 48 (1965) 478.
- | 116 | S. Datta, I.M. Boswarva, y D.B. Holt, J. Phys. Solids 40 (1979) 567.
- | 117 | M. Marcinkowski y E.S.P. Das, Phil. Mag. 26 (1972) 1281.
- | 118 | W.D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc. 57 (1974) 1.
- | 119 | K. Lehovec, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1123.
- | 120 | P.J. Jorgensen y R.C. Anderson, J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 553.
- | 121 | R.E. Mistler, Sc. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology Cambridge, M.A. 1967.
- | 122 | P.W. Tasker y A.M. Stoneham, J. Phys. C: Solid State Phys., 10 (1977) 5131.
- | 123 | H.F. Mataré, Defect Electronics in Semiconductors Wiley-Interscience, New York 1971, pág. 262.
- | 124 | P. Handler y W.M. Portnoy, Phys. Rev. 116 (1959) 516.
- | 125 | D.A. Shaw y P.R. Thornton, J. Mater Sci. 3 (1968) 507.
- | 126 | W. Heinke y H.J. Queisser, Phys. Rev. Letters 33 (1974) 1082.

- |127| A. Rasul y S.M. Davidson, Gallium Arsenide and Related Compounds (Edimburg 76) conf. 33a. pág. 306.
- |128| T. Wilson, W.R. Osicki, J.N. Gannaway y G.R. Booker, J. Mater Sci. 14 (1979) 961.
- |129| G.R. Booker, J.M. Titchmarsh, J. Fletcher, D.B. Darby, M. Hockly y M. Al-Jassim, J. Cryst. Growth 45 (1978) - 407.
- |130| R.W. Witworth, Adv. Phys. 24 (1973) 107.
- |131| Y. Moriyoshi, W.D. Kingery y J.B. VanderSande, J. Mater Sci. 13 (1978) 2507.
- |132| R.N. Singh y R.L. Coble, J. Appl. Phys. 45 (1974) 981.
- |133| R.N. Singh y R.L. Coble, J. Appl. Phys. 45 (1974) 990.
- |134| J. Piqueras y L. Delgado, Comunicación Privada.
- |135| W.A. Brantley, O.G. Lorimor, P.D. Dapkus, S.E. Haszko y R.H. Saul, J. Appl. Phys. 46 (1975) 2629.
- |136| D.B. Darby y G.R. Booker, J. Mat. Sci. 12 (1977) 1827.
- |137| A.J.R. de Kock, W.M. Van de Wijgert, J.H.T. Hengts, P. J. Roksnoer y J.M.P.L. Huijbregts, J. Crys. Growth, 41 (1977) 13.
- |138| S. Amelinckx, Solid. State Physics, suplemento 6, Academic Press, New York 1964, pág. 105-108.
- |139| J. Hilgarth, J. Mater Sci. 13 (1978) 2697.

- |140| A. Ourmazd y G.R. Booker, Phys. Stat. Sol. (a) 55, (1979) 771.
- |141| H. Blumtritt, R. Gleichmann, J. Heydenreich y H. Johansen, Phys. Stat. Sol. (a) 55 (1979) 611.
- |142| F.A. Gimel'farb, A.V. Govorkov, S.P. Grishina, M.G. Mil'vidskii, V.I. Fistul' y S.S. Shifrin, Sov. Phys. Crystallogr. 19 (1975) 692.
- |143| L.C. Kimerling, H.J. Leamy y J.R. Patel, Appl. Phys. Letters 30 (1977) 217.
- |144| V.A. Grazhulis, V.V. Kveder, y V. Yu Mukhina, Phys. Stat. Sol. (a) 43 (1977) 407.
- |145| V.A. Grazhulis, V.V. Kveder y V. Yu Mukhina, Phys. Stat. Sol. (a) 44 (1977) 107.
- |146| W. Schröter, Phys. Stat. Sol. 21 (1967) 211.
- |147| R. Labusch y W. Schröter. "Lattice Defects in Semiconductors". Freiburg (1974). Inst. Phys. Conf. Ser. 23 (1975) 56.
- |148| R.E. Schlier y H.E. Farnsworth "Semiconductor Surface Physics" R.H. Kingston (ed), University of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1957, pág. 3 (ref. |123| pág. 211).
- |149| S.M. Davidson, M.Z. Iqbal y D.C. Northrop, Phys. Stat. Sol. (a) 29 (1975) 571.
- |150| R.J. Stokes, T.L. Johnston y C.H. Li, Phil. Mag. 3 (1958) 718.

- |151| R.E. Smallman, Modern Physical Metallurgy, Butterworths, London (1963) pág. 366.
- |152| Y. Chen, M.M. Abraham, T.J. Turner y C.M. Nelson, Phil. Mag. 32 (1975) 99.
- |153| W.A. Sibley, J.L. Kolopus y W.C. Mallard, Phys. Stat. Sol. 31 (1969) 223.
- |154| R. Nelson y J.W. Hale, Disc. Faraday Soc. 52 (1971) 77.
- |155| A. Zechina, M.G. Lofthouse y F.S. Stone, J. Chem. Soc. Faraday Trans 71 (1975) 1376.
- |156| B. Henderson y J.E. Wertz, "Defects in the Alkaline Earth Oxides", Taylor & Francis, London (1977) pág. 50.
- |157| R. Melton, N. Danieleley y T.J. Turner, Phys. Stat. Sol. (a) 57 (1980) 755.
- |158| R.J. Stokes y C.H. Li, Discus. Faraday Soc. 38 (1964) 233.
- |159| Y. Chen, M.M. Abraham, L.C. Templeton y E. Sonder. Solid State Commun. 18 (1976) 61.
- |160| M.M. Abraham, Y. Chen y W.P. Unruh. Phys. Rev. B 9 (1974) 1842.
- |161| Y. Chen, M.M. Abraham, L.C. Templeton y W.P. Unruh. Phys. Rev. B 11 (1975) 881.
- |162| B.D. Evans, J. Comas y P.R. Malmberg. Phys. Rev. B 6 (1972) 2453.

- |163| F. Seitz, Advan. Phys. 1 (1952) 43.
- |164| M.J. Klein y W.B. Gager, J. Appl. Phys. 11 (1966) 4112.
- |165| J.E. Wertz, P. Auzins, R.A. Weeks y R.H. Silsbee, Phys. Rev. 107 (1957) 1535.
- |166| T.J. Turner, N.N. Isenhowe y P.K. Tse. Solid State - Commun. 7 (1969) 1661.
- |167| T.J. Turner, C. Murphy y T. Schultheiss. Phys. Stat. - Sol. (b) 58 (1973) 843.
- |168| R.D. Newton y W.A. Sibley, Phys. Stat. Sol. (a) 41 (1977) 569.
- |169| J. Narayan y J. Washburn, Scripta Metall. 6 (1972) 263.
- |170| J. Narayan, Phys. Stat. Sol. (a) 45 (1978) 625.
- |171| G.W. Groves y A. Kelly, Phil. Mag. 6 (1961) 152.
- |172| G.W. Groves y A. Kelly, Phil. Mag. 7 (1962) 892.
- |173| R. González, J. Llopis y J. Piqueras, para publicar.
- |174| F. Appel, U. Messerschmidt y M. Kuna, Phys. Stat. Sol. (a) 55 (1979) 529.
- |175| S. Datta, I.M. Boswarva y D.B. Holt. J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 567.
- |176| J.E. Wertz, L.C. Hall, J. Helgeson, C.C. Chao y W.S. Dykoski, "Interaction of Radiation with Solids", Plenum New York (1967) pág. 617.

- [177] C.C. Chao, J. Chem. Solids. 32 (1971) 2517.
- [178] S. Datta, I.M. Boswarva y D.B. Holt. Mandado para su publicación al J. Physique.
- [179] M. Gershenzon y R.M. Mikulyak, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2132.
- [180] M. Iwamoto y A. Kasami, Appl. Phys. Letters 28 (1976) 591.
- [181] C. Werkhoven, C. Van Opdorp y A.T. Vink. Gallium Arsenide and Related Compounds (Edimburg' 76) conf. 33a, - pág. 317.
- [182] T. Suzuki y Y. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 431.
- [183] R.Z. Bachrach, O.G. Lorimer, O.G. Dawson y K.B. Wolfstirn. J. Appl. Phys. 43 (1972) 5098.
- [184] B. Wessels, J. Appl. Phys. 46 (1975) 2143.
- [185] A.S. Jordan, A.R. Von Neida, R. Caruso y M. Di Domenico, Appl. Phys. Letters 19 (1971) 394.
- [186] A.R. Peaker, B. Hamilton, D.R. Wight, I.D. Blenkinsop, W. Harding y R. Gibb, Gallium Arsenide and Related Compounds (Edimburg' 76) conf. 33a, pág. 326.
- [187] B. Hamilton, A.R. Peaker y D.R. Wigh, J. Appl. Phys. 50 (1979) 6373.
- [188] H.C. Casey y J.S. Jayson, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2774.

- |189| R.N. Bhargava, J. Appl. Phys. 41 (1970) 3698.
- |190| J.S. Jayson, R.N. Bhargava, y R.W. Dixon, J. Appl. Phys. 41 (1970) 4972.
- |191| M.R. Lorenz y M.H. Pilkuhn, J. Appl. Phys. 38 (1967) 61.
- |192| A.S. Keh, J. Appl. Phys. 31 (1960) 1538.
- |193| A.R. Patel y J.N. Sutaria, J. Phys. D: Appl. Phys. 4 (1971) 1586.
- |194| V.I. Savenko y E.D. Shchukin, Sov. Phys. Crystallogr. 22 (1977) 454.
- |195| D.G. Rickerby y N.H. MacMillan, Mater Sci. Eng. 40 - (1979) 251.
- |196| R.W. Armstrong y C. Cm. Wu, J. Amer. Ceram. Soc. 61 (1978) 102.
- |197| M.A. Velednitskaya, V.N. Rozhanskii, L.F. Comolova, - G.V. Saparin, J. Schreiber y O. Brummer, Phys. Stat.-Sol. (a) 32 (1975) 123.
- |198| V.N. Rozhanskii y M.A. Velednitskaya, Sov. Phys. Crystallogr. 19 (1975) 688.
- |199| S.J. Pennycook y L.M. Brown, J. Luminescence 18/19 -- (1979) 905.
- |200| S.J. Pennycook, L.M. Brown y S. McGovern, Inst. Phys.-Conf. N° 52 (1980) 161.

- |201| M.M. Chavdhri, J.T. Hagan y J.K. Wells, J. Mater. Sci. 15 (1980) 1189.
- |202| L. Delgado y J. Piqueras, comunicación privada.
- |203| E. Sonder y W.A. Sibley, Point defects in Solids. J. - Crawford y L. Slifkin (ed), Plenum Press New York 1972 pag. 201.
- |204| R.T. Williams, J.W. Williams, T.J. Turner y K.H. Lee - Phys. Rev. B 20 (1979) 1687.
- |205| C. Ballesteros, J. Piqueras y J. Llopis, XVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química.

Madrid Diciembre 1980

J. Llopis

